



Solubilidade de gases em membranas poliméricas

Nelson Simões Oliveira



Solubilidade de gases em membranas poliméricas

Nelson Simões Oliveira

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel M. Marrucho, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Artur Ferreira, Equiparado a Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda.

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio (SFRH/BD/6690/2001).

Dedico este trabalho à minha querida esposa e aos meus pais por todo o apoio que me deram.

o júri

presidente

Prof. Doutor José Carlos da Silva Neves

professor catedrático do Dep. de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Jean-Luc Daridon

professor do Laboratoire des Fluides Complexes da Université de Pau et des Pays de l'Adour

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira

professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Hermínio José Cipriano de Sousa

professor auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor António José V. Ferrer Correia

professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João A. P. Coutinho

professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Isabel M. D. J. Marrucho Ferreira

professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira

professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda

agradecimentos

Eu quero agradecer à Prof. Doutora Isabel M. Marrucho e ao Prof. Doutor Artur Ferreira pela orientação que me deram em Aveiro, ao Prof. Doutor Jean-Luc Daridon pela orientação em Pau, França e ao Prof. Doutor John Dorgan pela orientação em Golden, Estados Unidos da América. Também quero agradecer ao Prof. Lopes da Silva por me ceder o quitosano por ele sintetizado. Não posso deixar de agradecer a todo o grupo de investigação PAtH (Process and Product Applied Thermodynamics) que me aturaram todos os dias, Prof. Doutor João Coutinho, Ana Caço, Ana Dias, António Queimada, Nuno Pedrosa, Maria Jorge, a Carla Gonçalves que me ajudou em muitas das medições e a outros mais que passaram pelo grupo. Agradeço também ao Prof. Doutor João Rocha e à Anabela Valente pela ajuda prestada com a microbalança gravimétrica. Devo muito à minha esposa Isabel que sem ela não teria conseguido, aos meus irmãos Jorge e Clarisse e aos meus queridos pais Manuel e Irene, aos meus sogros José e Matilde e ao meu cunhado José Carlos. Um agradecimento especial a um amigo e compadre Nelson Lopes. Por fim, agradeço o tão importante apoio financeiro da Fundação para a Ciência e a Tecnologia pela bolsa de Doutoramento com a referência SFRH/BD/6690/2001 e ao CICECO pelo 1º ano de bolsa de doutoramento.

palavras-chave

Polímeros biodegradáveis, ácido poliláctico, solubilidade de gases, embalagens de alimentos, microbalança de cristais de quartzo.

resumo

O uso de materiais de tempo de vida longo em embalagens com curto tempo de vida, como as embalagens da indústria alimentar, é injustificável. A crescente quantidade de *detritos plásticos* que têm sido encontradas em zonas remotas do planeta assim como a velocidade assustadora a que os aterros sanitários se enchem com estes materiais são já motivo de preocupação do consumidor em geral e da comunidade científica em particular. O desenvolvimento de materiais biodegradáveis com características adequadas à indústria de embalagem constitui um desafio. A indústria de embalagem alimentar constitui um desafio acrescido pois para cada alimento ou grupo de alimentos, certas especificidades são exigidas de forma ao alimento chegar ao consumidor final com o máximo de propriedades organolépticas que o caracterizam, para não falar da assepticidade.

O objectivo deste trabalho é o de contribuir com a caracterização de materiais biodegradáveis, produzidos a partir de fontes renováveis, que se apresentam como potenciais candidatos para aplicação na indústria de embalagem alimentar. Desta forma, este trabalho apresenta dados experimentais originais de solubilidade de gases atmosféricos, como o azoto, o oxigénio, o dióxido de carbono e o vapor de água, e alguns aromas, etileno e limoneno, em filmes de ácido poliláctico e o quitosano. Para realizar as medições de solubilidade dos referidos gases no polímeros utilizou-se a técnica da microbalança de cristais de quartzo que apresenta como principal vantagem diminuir consideravelmente o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, retendo a mesma precisão e exactidão das técnicas convencionais. Assim, foram desenhadas e construídas duas microbalanças de cristais de quartzo, uma para trabalhar a pressões inferiores à pressão atmosférica e outra para trabalhar até 350 bar. O desenvolvimento da metodologia adequada para a utilização desta técnica ocasionou o estudo do efeito térmico dos filmes dos referidos polímeros nas solubilidades dos gases estudados.

Os dados experimentais medidos foram correlacionados com vários modelos, como o modelo de sorção de modo duplo e o modelo de Flory-Huggins e suas modificações, que permitiram a descrição adequada dos sistemas em estudo.

keywords

Biodegradable polymers, Poly(Lactic Acid), gas solubility, food packaging, quartz crystal microbalance.

abstract

The use of long lasting materials for short use time use packaging, as it is the case of food packaging, is not justified. The increasing quantity of plastic debris found in remote areas of the globe as well as the astonishing speed at which the sanitary landfills are filling up with these materials are a major concern not only for the individual consumer but also for the scientific community. The development of biodegradable materials with the required characteristics for the packaging industry are a challenge since for each type of food demands certain characteristics so that the food item will reach the individual consumer without any or little loss of its organoleptic properties, not to mention the aseptic conditions.

The objective of this work is to contribute to the characterization of biodegradable materials produced from renewable sources, which are potential candidates to the application in the food packaging industry. Thus, this work includes original experimental data on the solubilities of atmospheric gases, nitrogen, oxygen, carbon dioxide and water vapour, and aromas, ethylene and limonene, in polylactic acid and chitosan films. In order to perform these measurements the quartz crystal microbalance technique was used. This technique has the major advantage of having a short equilibration time while retaining the good precision and accuracy of the traditional techniques. For this purpose, two quartz crystal microbalances were designed and built: one to work at pressures up to the atmospheric pressure and the other to work up to 350 bar. The development of the adequate methodology to use this technique led to the study of the effect of the thermal treatment of the polymer film in the gas solubility.

The experimental data were correlated with several models, such as the dual mode sorption model and the Flory-Huggins Model as their modifications, which allowed the correct description of the systems under study.

Índice

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE SÍMBOLOS	IX
LISTA DOS NOMES DE POLÍMEROS E ACRÓNIMOS	XI
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XVI
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1 Introdução	3
2 Reciclagem versus Biodegradabilidade	5
3 Polímeros biodegradáveis	7
4 Produção do PLA	11
5 Propriedades do PLA	13
6 PLA versus outros materiais de embalagem	16
7 Motivação	18
CAPÍTULO II – SOLUBILIDADE DE GASES: TÉCNICA	21
1 Solubilidade de gases em polímeros	23
2 Sensores de massa piezoelétricos	26
3 Revisão da microbalança de cristais de quartzo	30
4 Microbalança de Cristais de Quartzo a Baixas Pressões	36
4.1 Construção	37
4.2 Os gases e vapores utilizados	40
4.3 Procedimento experimental	41
4.4 Cálculos	46
5 Microbalança de Cristais de Quartzo a Altas Pressões	49
5.1 Construção	49
5.2 Gases utilizados	53
5.3 Procedimento experimental	53
6 Problemas práticos	54

CAPÍTULO III – MODELOS DE SOLUBILIDADE	57
1 Introdução	59
2 Volume Livre	60
3 Modelo de Sorção de Modo Duplo	63
4 Modelo de Flory-Huggins	65
5 Outros Modelos de Sorção	67
5.1 Modificação de Qian ao Modelo de Flory-Huggins	67
5.2 Modelo de Sorção de Modo Duplo Flory-Huggins/Langmuir	68
5.3 Modelo de GAB	70
CAPÍTULO IV – POLIESTIRENO	73
1 Introdução	75
2 Caracterização do PS	76
3 Solubilidade de CO₂ em PS	78
MCQ a baixas pressões	78
MCQ a altas pressões	80
4 Conclusões	82
CAPÍTULO V – ÁCIDO POLILÁCTICO	83
1 Resumo	85
2 Caracterização do PLA	86
3 Calorimetria Diferencial de Varrimento e Análise Termogravimétrica	87
4 Difracção de Raios-X	93
5 Microscopia Electrónica de Varrimento e M. Força Atómica (SEM e AFM)	95
6 Sorção de gases/vapores em PLA 80:20	99
Baixas pressões	99
Altas pressões	113
7 Sorção de gases /vapores em PLA 98:2	122
Baixas pressões	122
Altas pressões	134
8 Comparação de Sorção em PLA 80:20 e PLA 98:2	143
9 Sorção de d-Limoneno em PLA 96:4	151
Resultados experimentais	154

CAPÍTULO VI – QUITOSANO	157
1 Introdução	159
2 Caracterização do quitosano	160
3 Sorção de gases em quitosano	162
4 Conclusões	167
Bibliografia	169
Apêndice A – Cristais Piezoelétricos	185
Apêndice B – O Oscilador	188
Apêndice C – Calibração dos Termómetros de Platina	191
Apêndice D – Resultados de Solubilidade	193
Apêndice E – Gráficos de DSC	232
Apêndice F – Gráficos de XRD	237
Apêndice G – Imagens de SEM e AFM	241

Lista de Símbolos

AAD %	Desvio médio absoluto percentual (A bsolute A verage D eviation)
A	Área
a	Actividade
ACM	Modelo de coeficiente de actividade (A ctivity C oefficient M odel)
AFM	Microscopia de Força Atômica (A tomc F orce M icroscopy)
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (A merican S ociety for T esting and M aterials)
BPI	Instituto de Productos Biodegradaveis (B iodegradable P roducts I nstitute)
C	Solubilidade
C _a	Solubilidade de gás em polímero 100% amorfo
CEN	Comité Europeu de Normalização (C omité E uropéen de N ormalisation)
D	Difusão
DA	Grau de acetilação (Degree of acetylation)
DCP	Plástico Compostável e Degradável (D egradable C ompostable P lastic)
DIN	Instituto Alemão de Normalização (Deutsches Institut für Normung)
DP	Grau de polimerização (D egree of P olymerization)
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento (D ifferential S canning C alorimetry)
EoS	Equação de estado (E quation o f S tate)
F	Frequência
F _c	Frequência do ressonante composto
F _f	Frequência de ressonância do filme depositado
F _q	Frequência ressonante do quartzo
GC	Cromatografia gasosa (G as C hromatography)
GC-	Método de contribuição de grupo (G roup C ontribution)
H	Entalpia
ISO	Organização Internacional de Normalização (I nternational O rganization for S tandardization)
LCST	Temperatura crítica de solução inferior (L ower C ritical S olution T emperature)
LLE	Equilíbrio Líquido-líquido (L iquid- L iquid E quilibrium)
MCQ	Microbalança de cristais de quartzo
m _f	Massa final de polímero com gás, em equilíbrio
M _i	Massa molecular da espécie i
m _i	Massa inicial de polímero, em vácuo
M _n	Número médio da massa molecular
M _w	Massa média da massa molecular
M _z	Z-médio da massa molecular
M _v	Massa viscosimétrica
N	Constante de frequência
N/A	Não é aplicável
N _i	Número de moléculas duma espécie molecular particular i
p	Pressão
P	Permeabilidade
p _i	Pressão de gás na célula da balança de sorção no equilíbrio

Q	Factor de qualidade
RMS	Média quadrática $=\langle x^2 \rangle^{1/2}$ (R oot M ean S quare)
S	Coefficiente de solubilidade
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (S canning E lectronic M icroscopy)
SPRT	Termómetro de resistência de Platina padrão (S tandard P latinum R esistance T hermometers)
STP	Pressão e temperatura padrão (273,15 K e 1 atm) (S tandard T emperature and P ressure)
t	espessura do cristal de quartzo
T	Temperatura
t_f	Espessura do filme
T_g	Temperatura de transição vítrea (G lass T ransition T emperature)
TGA	Análise termogravimétrica (T hermogravimetry A nalysis)
UCST	Temperatura crítica de solução superior (U pper C ritical S olution T emperature)
VLE	Equilíbrio Vapor-liquido (V apor- L iquid E quilibrium)
V_m	Volume molar de um gás a STP ($22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
V_{tr}	Velocidade de propagação de uma onda transversal ao plano do cristal
XRD	Difração de raios-X (X - R ay D iffraction)

Letras Gregas

γ	Coefficiente de actividade
ρ	Massa volúmica
σ	Desvio padrão médio
Δ	Variação

Índices

c	Cristalização
C	Valor crítico
g	Transição vítrea
m	Fusão
Vap	Vaporização ou condensação

Expoentes

id	Valor ideal
0	Valor padrão

Lista dos nomes de polímeros e acrónimos

Acrónimo	Nome do polímero	Nome do polímero (Inglês)
ABS	Poli(acrilonitrilo butadieno estireno)	Poly(Acrylonitrile Butadiene Styrene)
CA	Acetato de celulose	Cellulose Acetate
EVOH	Poli(alcool de vinil e etileno)	Poly(Ethylene Vinyl Alcohol)
HDPE	Poli(etileno de alta densidade)	High Density Polyethylene
LDPE	Poli(etileno de baixa densidade)	Low Density Polyethylene
PA	Poli(acrilato)	Polyacrylate
PA	Poli(amida (Nylon))	Polyamide (Nylon)
PAN	Poli(acrilonitrilo)	Polyacrylonitrile
PB	Poli(butadieno)	Polybutadiene
PBAT	Poli(adipato de butileno- <i>co</i> -tereftalato)	Polybutylene adipate- <i>co</i> -Terephthalate
PBS	Poli(succinato de butileno)	Polybutylene succinate
PBSA	Poli(succinato de butileno- <i>co</i> -adipato)	Poly(butylene succinate/adipate)
PBT	Poli(butileno tereftalato)	Polybutylene Terephthalate
PC	Poli(carbonato)	Polycarbonate
PCL	Poli(caprolactona)	Polycaprolactone
PEA	Poli(esteresamidas)	Poly(ester amide)
PEEK	Poli(eteretercetona)	Polyetheretherketone
PEG	Poli(glicol de etileno)	Polyethylene Glycol
PET	Poli(tereftalato de etileno)	Polyethylene Terephthalate
PHA	Poli(R-3-hidroxiálcanoatos)	Poly((R)-3-hydroxyalkanoate)
PHB	Poli(hidroxiobutirato)	Polyhydroxybutyrate
PHBV	Poli(hidroxiobutirato- <i>co</i> -hidroxivalerato)	poly(3-hydroxybutyrate- <i>co</i> -hydroxyvalerate)
PI	Poli(imida)	Polyimide
PIB	Poli(isobutileno)	Polyisobutylene
PLA	Ácido Poliláctico	Poly(Lactic Acid)
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)	Polymethyl methacrylate
PO	Poli(olefina)	Polyolefin
PP	Poli(propileno)	Polypropylene
PS	Poli(estireno)	Polystyrene
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)	Polytetrafluoroethylene
PTMAT	Poli(adipato de tetrametileno- <i>co</i> -tereftalato)	Poly(tetramethylene Adipate- <i>co</i> -terephthalate)
PTMT	Poli(tereftalato de tetrametileno)	Polytetramethylene terephthalate
PU	Poli(uretano)	Polyurethane
PVA	Poli(alcool de vinilo)	Poly(vinyl alcohol)
PVAc	Poli(acetato de vinilo)	Poly(Vinyl Acetate)
PVAL	Poli(alcool de vinilo)	Poly(Vinyl Alcohol)
PVC	Poli(cloreto de vinilo)	Polyvinyl Chloride
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)	Polyvinylidene Fluoride
SAN	Poli(acrilonitrilo de estireno)	Poly(Styrene Acrylonitrile)
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)	Poly(dimethyl siloxane)

Lista de Figuras

Figura I.1: Consumo total de plásticos por sectores industriais na Europa Ocidental em 2003 (PlasticsEurope, 2004).....	4
Figura I.2: Símbolos de reciclagem.	6
Figura I.3: Classificação de polímeros biodegradáveis segundo Avérous (2004).....	8
Figura I.4: Representação esquemática do Quitosano.	9
Figura I.5: Representação da cadeia estrutural do PHB.....	9
Figura I.6: Representação da cadeia estrutural do PLA.....	10
Figura I.7: Representação da cadeia estrutural da Poli- ϵ -caprolactona (PCL).	10
Figura I.8: Representação dos isómeros L e D do ácido láctico e dos lactídeos.	12
Figura I.9: Esquema do processo de produção do PLA (Auras <i>et al.</i> , 2004).....	13
Figura II.1: Esquema da microbalança de cristais de quartzo. 1 – bomba de vácuo; 2 – trap com azoto líquido; 3 – célula de solubilidade; 4 – cristais de quartzo; 5 – sensor de temperatura do tipo PT100; 6 – oscilador; 7 – célula termostática; 8 – garrafa de gás; F – frequencímetro; PC – computador; P1 – sensor de pressão para gases; P2 – sensor de pressão para vapores; T – multímetro; PW – fonte de alimentação do oscilador; CT – cabeça de aquecimento; bath T - banho de água; V1, V2, V3, V4, V5, V6 e V7 – torneiras de pistão de teflon.....	37
Figura II.2: Fotografias da microbalança de cristais de quartzo.....	38
Figura II.3: Representação do decaimento da frequência devido à sorção de gás no polímero. Na parte superior do gráfico está representado o decaimento de frequência no cristal de quartzo de referência devido a 3 injeções de gás e na parte inferior está representado o decaimento de frequência no cristal de quartzo de medida devido a 3 injeções de gás.	45
Figura II.4: Esquema do corte vertical e Foto da célula de solubilidade para altas pressões. 1 – O’ring de Teflon; 2 – tubo metálico para o sensor de temperatura Pt100; 3 – passa-fio; 4 – vedante inferior; 5 – O’ring de Viton; 6 – vedante central; 7 – vedante de Teflon superior; 8 – anilha; 9 – porca de rosca; 10 – cristal de quartzo.	50
Figura II.5: Esquema da microbalança de cristais de quartzo para altas pressões. 1 – célula de solubilidade; 2 – oscilador duplo; 3 – multímetro; 4 – fonte de alimentação estabilizada; 5 – frequencímetro; 6 – transdutor de pressão; 7 – Computador pessoal; 8 – garrafa de dióxido de carbono; 9 – bomba de vácuo; D – mostrador digital para o transdutor de pressão; DA – aquisição de dados; PEEK – tubo de ligação em PEEK; V1, V2 e V3 são válvulas de alta pressão.	51
Figura II.6: Foto da célula de solubilidade de alta pressão no interior do banho de ar e foto geral da MCQ montada segundo esquema da Figura II.5.	52
Figura III.1: Comportamento Volume-Temperatura de um polímero amorfo.	62
Figura III.2: Representação esquemática do modelo de sorção de modo duplo.	64
Figura III.3: Esquema simplificado da distribuição das moléculas de solvente e de polímero pela rede. As esferas cinza representam um volume de solvente e cada esfera negra representa um volume de polímero igual ao volume de solvente.....	65
Figura III.4: Representação esquemática do modelo de sorção de modo duplo Flory-Huggins/Langmuir.....	69
Figura III.5: Representação esquemática do modelo de GAB.	71
Figura IV.1: Estireno e a unidade monomérica do PS.....	76
Figura IV.2: Análise térmica do poliestireno monodisperso da PolyScience.....	78

Figura IV.3: Sorção do dióxido de carbono em poliestireno monodisperso: (◆) resultados experimentais obtidos neste trabalho a 303,15 K e (●) a 313,19 K; (—) 303,15 K por Sada <i>et al.</i> (1987); (----) 313,15 K por Carfagna <i>et al.</i> (1986).	79
Figura IV.4: Sorção do dióxido de carbono a altas pressões em poliestireno da Atofina: resultados experimentais obtidos neste trabalho a (●) 307,5 K e a (■) 337,8 K; Wissinger e Paulaitis, 1987 a (△) 308 K e a (○) 338,20 K; (---) Paterson e Yampol'skii, 1999 a 308 K; (□) Hilic <i>et al.</i> , 2001 a 338,22 K; (—) modelo de sorção de duplo modo a 307,5 e a 337,8 K, ajustados aos resultados experimentais obtidos neste trabalho.	81
Figura V.1: Análise termogravimétrica do PLA 98:2, 96:4 e 80:20.	88
Figura V.2: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 sem tratamento térmico.	89
Figura V.3: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 80:20 sem qualquer tratamento.	90
Figura V.4: Esquema do método utilizado em raios X, ângulo rasante da radiação de incidência.	93
Figura V.5: Imagem de SEM do PLA 98:2 sem tratamento térmico.	96
Figura V.6: Imagem de SEM do PLA 98:2 com 48 horas a 348 K.	96
Figura V.7: Imagem de SEM do PLA 98:2 com 109 horas a 348 K.	97
Figura V.8: Imagem de SEM do PLA com recozimento cíclico, 38 h a 348 K + 105 à temperatura ambiente + 24 h a 348 K.	97
Figura V.9: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.	103
Figura V.10: Sorção de etileno em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.	104
Figura V.11: Sorção de oxigénio em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.	105
Figura V.12: Sorção de vapor de água em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.	106
Figura V.13: Sorção de azoto em PLA 80:20 recozido.	107
Figura V.14: Dependência das constantes de Henry para dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 80:20 recozido com a temperatura.	107
Figura V.15: Dependência das constantes de Henry para dióxido de carbono, etileno, oxigénio e vapor de água em PLA 80:20 fundido com a temperatura.	108
Figura V.16: Sorção de vapor de água em PLA 80:20 utilizando o modelo de GAB: a) Recozido; b) Fundido.	112
Figura V.17: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas representam o MSMD.	114
Figura V.18: Comparação da sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido e PLA 80:20 fundido a 313 K nas duas MCQ. ○ – PLA 80:20 recozido na MCQ de baixas pressões; ● – PLA 80:20 recozido na MCQ de altas pressões; △ - PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente na MCQ de baixas pressões; ▲ – PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente na MCQ de altas pressões.	115
Figura V.19: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são a equação de Flory-Huggins.	117
Figura V.20: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são o modelo de Langmuir + Flory Huggins	118
Figura V.21: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são a equação de Flory-Huggins segundo a modificação de Qian <i>et al.</i> (1991a e 1991b).	119

Figura V.22: Sorção do dióxido de carbono corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.	125
Figura V.23: Sorção de etileno corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.	126
Figura V.24: Sorção de oxigénio corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.	127
Figura V.25: Sorção de vapor de água corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.	128
Figura V.26: Sorção de azoto corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido.	129
Figura V.27: Comparação das constantes de Henry do dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 98:2 recozido.	129
Figura V.28: Comparação das constantes de Henry do dióxido de carbono, etileno, oxigénio e vapor de água em PLA 98:2 fundido.	130
Figura V.29: Sorção de vapor de água corrigida em PLA 98:2 utilizando o modelo de GAB: a) Recozido; b) Fundido.	133
Figura V.30: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são MSMD.	137
Figura V.31: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são equação de Flory-Huggins.	138
Figura V.32: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são MSMD Flory-Huggins/Langmuir.	139
Figura V.33: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são equação de Flory-Huggins segundo a modificação de Qian <i>et al.</i> (1991a e 1991b).	140
Figura V.34: Comparação da sorção de dióxido de carbono até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (— — —) PLA 80:20 fundido, (— — —) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.	145
Figura V.35: Comparação da sorção de dióxido de carbono até 50 bar em PLA 80:20 e 98:2 com os três tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir: (—) PLA 80:20 recozido, (— — —) PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente, (— — —) PLA 80:20 fundido e arrefecido bruscamente, (—) PLA 98:2 recozido, (— — —) PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente e (-----) PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente.	146
Figura V.36: Comparação da sorção de etileno até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD,	147
Figura V.37: Comparação da sorção de oxigénio até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (— — —) PLA 80:20 fundido, (— — —) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.	148
Figura V.38: Comparação da sorção de vapor de água em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (— — —) PLA 80:20 fundido, (— — —) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.	149
Figura V.39: Comparação da sorção de azoto até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD,	150

Figura V.40: Representação esquemática do d-limoneno.....	151
Figura V.41: Esquema da microbalança de sorção. 1 - célula de medida com as duas fitas de polímero suspensas num braço da microbalança; 2 - contra-peso da microbalança; 3 – computador que regista a massa do polímero em função do tempo e a temperatura na cabeça da microbalança; 4 – garrafa com gás com o manoreductor, ou a célula com solvente sem o manoreductor; 5 – bomba de vácuo; 6 – banho com termostato; 7 – sensor de pressão digital com controlador activo; 8 – leitor da cabeça da microbalança com ligação ao computador; 9 – cabeça da microbalança; 10 - trapp para azoto líquido; V1, V2 e V3 são válvulas.	152
Figura V.42: Sorção de d-limoneno em PLA 96:4 a 303,15 K.....	155
Figura VI.1: Estruturas moleculares da quitina e do quitosano no processo de desacetilação com um tratamento alcalino.	161
Figura VI.2: Análise térmica do quitosano sem tratamento térmico.	162
Figura VI.3: Sorção de dióxido de carbono em quitosano.....	164
Figura VI.4: Sorção de oxigénio em quitosano.....	164
Figura VI.5: Sorção de azoto em quitosano.....	165
Figura VI.6: Sorção de vapor de água em quitosano.	165
Figura VI.7: Comparação da sorção obtida para quitosano e PLA 98:2 fundido/arrefecido lentamente. As linhas contínuas referem-se ao quitosano e as linhas descontínuas ao PLA.	167

Lista de Tabelas

Tabela I.1: Tempos de degradação de alguns polímeros.	5
Tabela I.2: Propriedades físicas gerais do PLA.	14
Tabela I.3: Propriedades mecânicas do PLA com uma massa molecular média de 66000 para L,L-PLA e 114000 para D,L-PLA (Auras <i>et al.</i> , 2004). As amostras foram obtidas por injeção em molde a uma temperatura de 468 K.	15
Tabela I.4: Tempo de degradação do ácido polilático dependendo das condições ambientais (Bosiers e Engelmann, 2003).	15
Tabela I.5: Influência da razão L:D no tempo de degradação	16
Tabela I.6: Comparação das propriedades mecânicas, físicas e permeabilidade de água e oxigênio do PLA com outros polímeros convencionais.	17
Tabela II.1: Equilíbrios gás-polímero estudados por MCQ.	33
Tabela II.2: O efeito da deposição do filme polimérico.	36
Tabela II.3: O efeito do tratamento térmico do filme polimérico.	36
Tabela II.4: Dados de purezas e proveniências dos gases utilizados.	40
Tabela II.5: Incertezas independentes dos dados	48
Tabela IV.1: Principais características dos fabricantes dos poliestirenos utilizados.	77
Tabela IV.2: Desvios médios absolutos entre os resultados experimentais da sorção de dióxido de carbono em poliestireno e os valores da literatura.	81
Tabela V.1: Principais características dos PLA usados neste trabalho	86
Tabela V.2: Resultados da análise térmica do PLA 98:2 e PLA 80:20 utilizado.	90
Tabela V.3: Resultados da análise térmica do PLA e comparação com a bibliografia (Auras <i>et al.</i> , 2004).	92
Tabela V.4: Resultados das análises de difração de raios X para.	94
Tabela V.5: Rugosidade dos filmes de PLA estudados.	98
Tabela V.6: Temperaturas de condensação (T_{vap}) a 1,013 bar, temperaturas críticas (T_C) e volumes de van der Waals (V_W).	108
Tabela V.7: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 80:20 recozido.	109
Tabela V.8: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 80:20 fundido.	110
Tabela V.9: Parâmetros do modelo de GAB para vapor de água em PLA 80:20	111
Tabela V.10: Parâmetros do MSMD para o CO ₂ em PLA 80:20.	120
Tabela V.11: Parâmetros de interação da equação de	120
Tabela V.12: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir para o CO ₂ em PLA 80:20.	121
Tabela V.13: Parâmetros de ajuste utilizando a equação de Flory-Huggins com a sugestão de Qian <i>et al.</i> (1991a e 1991b) em CO ₂ em PLA 80:20.	121
Tabela V.14: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em ..	131
Tabela V.15: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em ..	132
Tabela V.16: Parâmetros de ajuste do modelo de GAB para vapor de água em PLA 98:2 recozido e fundido.	134
Tabela V.17: Parâmetros do MSMD para o PLA 98:2.	141
Tabela V.18: Parâmetros de interação da equação de Flory-Huggins para o PLA 98:2	141
Tabela V.19: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir para o PLA 98:2.	142

Tabela V.20: Parâmetros de ajuste utilizando a equação de Flory-Huggins com a sugestão de Qian <i>et al.</i> (1991a e 1991b) em PLA 98:2.....	142
Tabela V.21: Resultados da análise térmica do PLA 96:4 utilizado.....	154
Tabela V.22: Resultados experimentais da solubilidade de d-limoneno em PLA 96:4 100% amorfo a 303,15 K.....	155
Tabela VI.1: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Modo Duplo para os diferentes gases estudados em quitosano.....	166
Tabela D.1: Solubilidade do dióxido de carbono em PS monodisperso em função da pressão e temperatura.....	195
Tabela D.2: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PS.....	196
Tabela D.3: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	197
Tabela D.4: Solubilidade de etileno em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	198
Tabela D.5: Solubilidade de oxigênio em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	199
Tabela D.6: Solubilidade de vapor de água em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	200
Tabela D.7: Solubilidade de azoto em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	201
Tabela D.8: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.....	202
Tabela D.9: Solubilidade de etileno em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.....	203
Tabela D.10: Solubilidade de oxigênio em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.....	204
Tabela D.11: Solubilidade de vapor de água em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.....	205
Tabela D.12: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.....	206
Tabela D.13: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.....	207
Tabela D.14: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 80:20 fundido e arrefecido bruscamente em função da pressão e da temperatura.....	208
Tabela D.15: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura com 20 % de cristalinidade.....	209
Tabela D.16: Solubilidade de etileno em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.....	210
Tabela D.17: Solubilidade de oxigênio em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.....	211
Tabela D.18: Solubilidade de azoto em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.....	214
Tabela D.19: Solubilidade de vapor de água em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.....	215
Tabela D.20: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura com 10 % de cristalinidade.....	216
Tabela D.21: Solubilidade de etileno em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.....	217

Tabela D.22: Solubilidade de oxigénio em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.	218
Tabela D.23: Solubilidade de vapor de água em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.....	220
Tabela D.24: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.	222
Tabela D.25: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.	224
Tabela D.26: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente em função da pressão e da temperatura, 5 % cristalinidade.....	226
Tabela D.27: Solubilidade de dióxido de carbono em Quitosano em	228
Tabela D.28: Solubilidade de oxigénio em Quitosano em	229
Tabela D.29: Solubilidade de azoto em Quitosano em função da pressão e da temperatura.	230
Tabela D.30: Solubilidade de vapor de água em Quitosano em.....	231

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

“Science without religion is lame, religion without science is blind.”

Albert Einstein (1879-1955)

1 Introdução

Desde o início do século XX que os produtos petroquímicos têm vindo a contribuir substancialmente para o desenvolvimento mundial não só como fonte de energia mas também de muitos outros produtos finais. No entanto, estes mesmos produtos que tanto contribui para a qualidade de vida da sociedade moderna, têm-se revelado uma fonte crescente de poluição. No mundo ocidental (Europa, EUA e Canadá) este problema traduz-se, por exemplo, na quantidade de materiais que são utilizados para produzir embalagens. Como se verifica pela análise da Figura I.1, em 2003, cerca de 37% dos polímeros sintéticos produzidos mundialmente foram utilizados para produzir embalagens (PlasticsEurope, 2004, APC, 2005). De entre estas, as embalagens de produtos alimentares assumem um papel de destaque, pela utilização de materiais com tempo de vida longo em aplicações de curto prazo. Nos países da União Europeia, as embalagens alimentares representam cerca de 40 % dos resíduos sólidos urbanos (Piringer and Baner, 2000), provocando assim um enorme problema em termos da capacidade dos aterros municipais e também em termos de poluição ambiental.

Actualmente, os factores ambientais são cada vez mais determinantes nas escolhas do consumidor final, quer por introdução de legislação adequada, quer devido ao

nascimento e crescimento de uma consciencialização global sobre os efeitos nocivos que os bens de consumo geral têm na qualidade de vida presente e futura. Por outro lado, a incapacidade de produzir/explorar/viabilizar recursos a uma velocidade que acompanhe o seu consumo, é hoje um facto do conhecimento geral. Por exemplo, os 7 países mais ricos do mundo (EUA, Japão, Alemanha, Canada, França, Itália e Reino Unido) possuem menos de 12 % da população mundial, mas consomem entre 55 a 65% dos recursos mundiais. Se o mundo consumisse recursos energéticos como o Reino Unido consumia em 1998, iriam ser precisos recursos de 8 planetas e meio para sustentar o consumo global em 2050 (Azapagic *et al.*, 2003).

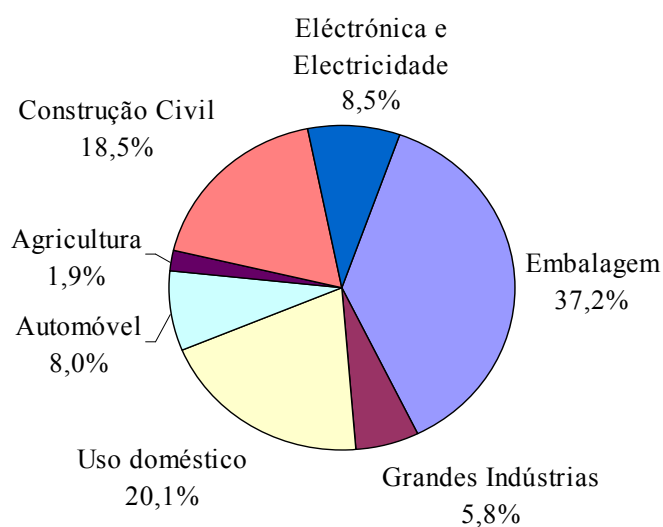


Figura I.1: Consumo total de plásticos por sectores industriais na Europa Ocidental em 2003 (PlasticsEurope, 2004).

Consequentemente, a comunidade científica tem vindo a ser pressionada por parte da indústria, em particular, e dos consumidores, em geral, para o estudo e desenvolvimento de novos materiais que sejam auto sustentáveis e biodegradáveis ou recicláveis.

2 Reciclagem versus Biodegradabilidade

A maior parte dos polímeros sintéticos que se tornaram indispensáveis no nosso quotidiano, como por exemplo o PET, o HDPE, o LDPE, o PP, o PS, o PVC, são inertes face aos microrganismos. De facto, o desenvolvimento de um novo material sintético, para o qual não exista um material equivalente na natureza, implica, quase sempre, a inexistência do microrganismo correspondente para o biodegradar. Em geral, para que um polímero seja degradável é necessário existirem ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis ao longo da cadeia principal (Scott e Gilead, 1995), o que não acontece na maior parte dos polímeros sintéticos. Entre estes polímeros sintéticos, apenas a policaprolactona (PCL) é biodegradável e os outros levam centenas ou até milhões de anos a degradarem-se (Tabela I.1).

Tabela I.1: Tempos de degradação de alguns polímeros.

Polímero	Tempo de Degradação
PET	400 a milhares de anos
PE	100 a 400 anos
PP	> 1000 anos
PLA	1 semana a 24 meses
PCL	> 24 meses
PVOH	Solúvel em água
PS	> 400 anos
PHB	1 a 10 anos

Os polímeros que não consigam biodegradar-se num tempo útil devem ser reciclados ou reutilizados. Uma vez que diferentes materiais são reciclados por diferentes processos, é necessário proceder à sua separação prévia. No entanto, torna-se muitas vezes difícil distinguir se um determinado item é ou não de um determinado polímero. Para ajudar a identificar os vários polímeros criaram-se símbolos de reciclagem com um número e/ou o acrónimo do polímero no interior a identificar o material. Na Figura I.2 encontram-se os símbolos de reciclagem dos polímeros que hoje em dia são reciclados.

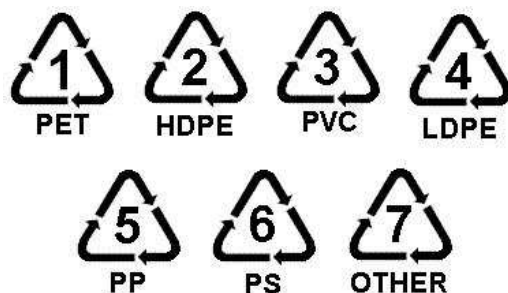


Figura I.2: Símbolos de reciclagem.

Uma vez que ainda não existem no mercado materiais biodegradáveis de embalagem a custos relativamente reduzidos, opta-se por legislar sobre as taxas de reciclagem a efectuar. Ao abrigo da Directiva Europeia 94/62 CE, em 2005, Portugal deveria ter reciclado no mínimo 15 % em peso de todas as embalagens colocadas no mercado. A revisão da referida directiva, Directiva 2004/12 CE de 11 de Fevereiro de 2006, dita a nova meta para 2011 onde 22,5 % em peso de todas as embalagens colocadas no mercado devem ser recicladas.

Dos processos de reciclagem utilizados destacam-se a reciclagem mecânica e química. Actualmente, a reciclagem mecânica é a mais utilizada, pois a reciclagem química ainda não permite a produção de novos polímeros de forma rentável, embora permita a produção industrial de metanol e de outros produtos químicos com valor comercial (p.e. biodiesel). A reciclagem apresenta ainda custos elevados em comparação com os custos de processamento do polímero original. Por exemplo, a reciclagem de PET custa cerca de 508 – 618 euros por tonelada (Azapagic *et al.*, 2003) e o seu processamento pode custar entre 500 a 1250 euros a tonelada (dependendo das características finais do produto). No entanto, mesmo com a possibilidade de reciclagem de polímeros não degradáveis, os aterros municipais contêm cerca de 20 a 40 % de itens fabricados com polímeros que não foram enviados para reciclagem. Torna-se, de facto, essencial desenvolver novos materiais biodegradáveis de fontes renováveis de matérias-primas para a produção de polímeros degradáveis num tempo útil adequado. Os polímeros degradáveis do futuro poderão ser produzidos a partir do petróleo (por exemplo o polietileno aditivado com DCP) mas os polímeros produzidos a partir de fontes renováveis terão, sem sombra de dúvida, um acréscimo de produção muito substancial. O objectivo mundial é conseguir que as energias de fontes renováveis representem metade do consumo mundial a partir de 2050.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam em determinadas condições de temperatura, humidade e presença de microrganismos específicos. Desta forma, à semelhança dos centros de reciclagem, surgem os centros de compostagem. A compostagem pode ser definida como uma decomposição aeróbica controlada de substratos orgânicos em condições de temperaturas suficientemente elevadas para permitir o crescimento de microrganismos termofílicos. O resultado deste processo é um produto, a que se dá o nome de composto, suficientemente estabilizado para ser aplicado no solo com vantagens relativamente a fertilizantes sintéticos. Em Portugal, tal como em outros países industrializados, existem já centros de compostagem (por exemplo a Lipor com *A Horta da Formiga*). A ideia fundamental da compostagem é a redução da quantidade de resíduos sólidos urbanos, onde, como já foi mencionado, os plásticos representam 20 a 40 %.

3 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos são os poliésteres, polilactonas, poliolefinas, poli(éster-amidas), co-polímeros baseados no amido e acetato de celulose. Mais recentemente (Materials World, 1999) surgiram os polímeros sintéticos, como o polietileno e nylon, aditivados com DCP.

Existem várias classificações de polímeros biodegradáveis. Neste trabalho, apresenta-se a classificação baseada na proposta de Avérous (2004), indicada na Figura I.3. Assim, os polímeros biodegradáveis podem dividir-se em duas grandes famílias, os agro-polímeros e os poliésteres biodegradáveis.

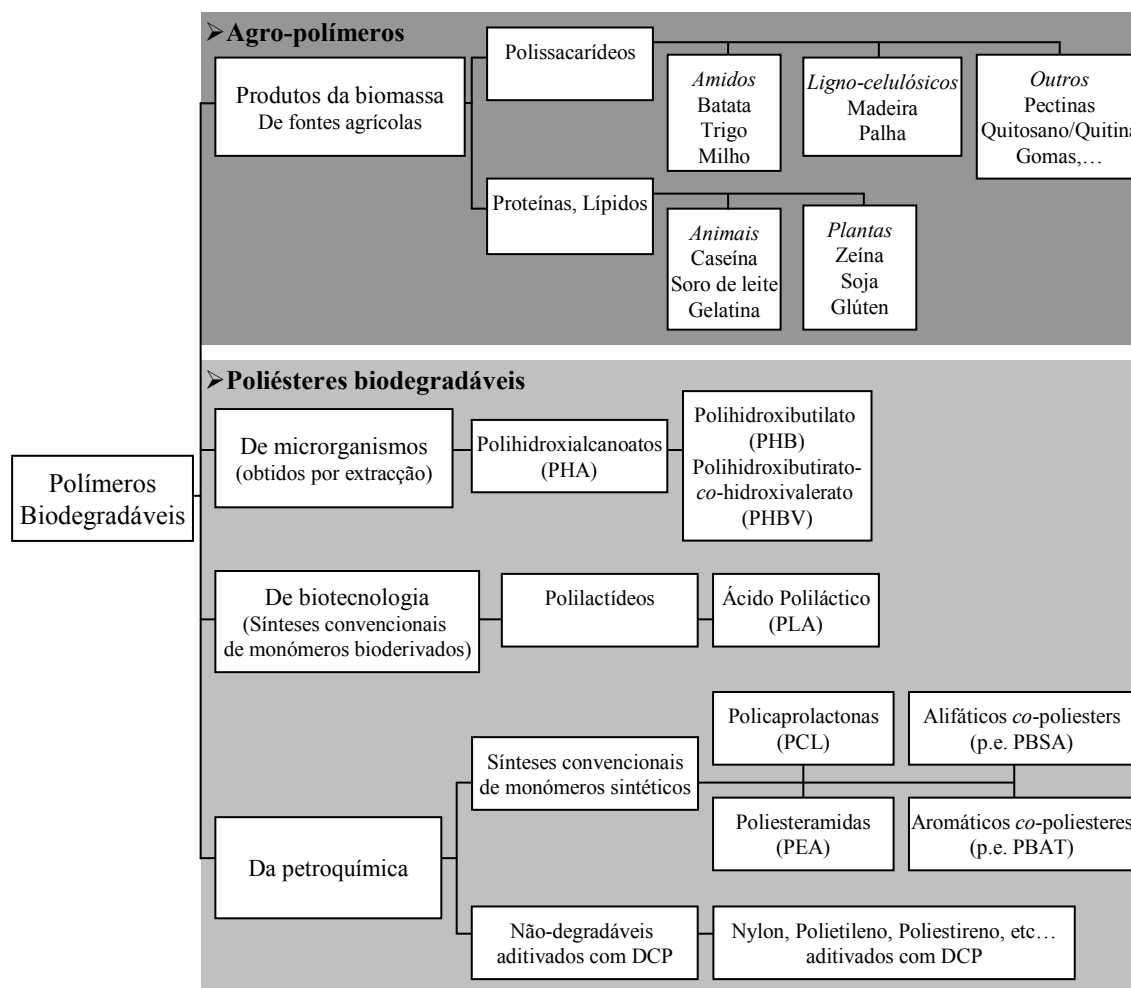


Figura I.3: Classificação de polímeros biodegradáveis segundo Avérous (2004).

Nos agro-polímeros biodegradáveis existem dois grupos que se destacam, os polissacarídeos e as proteínas e lípidos. Dentro dos polissacarídeos existe uma grande variedade de produtos essencialmente baseados em amido e materiais ligno-celulósicos que têm vindo a ser utilizados para produção de novas energias a partir da fermentação, o bioetanol. O avanço da biotecnologia tem permitido a implementação destas novas energias a partir de fontes renováveis e fazer face à utilização de materiais não-degradáveis e não-renováveis. Existe ainda uma variedade de polissacarídeos obtidos a partir de fontes animais ou por acção de microrganismos. O quitosano é um polissacarídeo que é obtido a partir de uma reacção alcalina da quitina. A quitina é obtida a partir das cutículas de crustáceos marinhos como caranguejos e camarões e encontra-se classificado como um polímero natural devido à existência da enzima quitisinase. Quer a quitina quer o quitosano têm sido objecto de investigação intensa devido às suas aplicações no campo industrial e

da biomedicina. A estrutura do quitosano representado na Figura I.4 é semelhante à estrutura da celulose com a diferença do grupo amina no carbono 2 do anel.

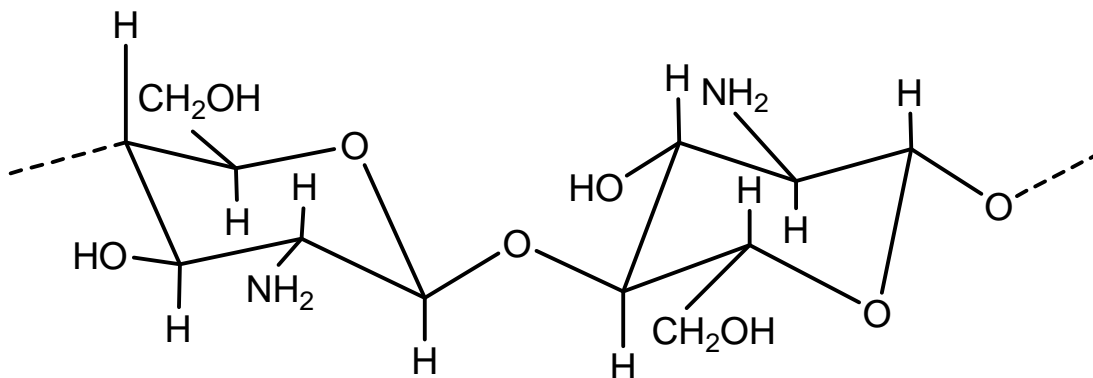


Figura I.4: Representação esquemática do Quitosano.

Os poliésteres biodegradáveis dividem-se em 3 grupos de acordo com o processo de produção: produzidos por microrganismos, os polihidroxialcanoatos (PHA); produzidos por via biotecnológica, os polilactídeos; e os provenientes da indústria petroquímica, as policaprolactonas, as poliesteramidas e os polímeros sintéticos aditivados com PCL.

Os PHAs são biopolímeros naturais produzidos por bactérias que os utilizam como materiais de armazenagem de energia, sendo o polihidroxibutirato (PHB) o mais comum (Figura I.5). Os PHA são hidrolisados lentamente e a sua biodegradação ocorre num prazo de semanas ou meses na presença de microrganismos. Os efeitos da morfologia do polímero na taxa de degradação seguem os mesmos padrões que as degradações do PLA e da PCL.

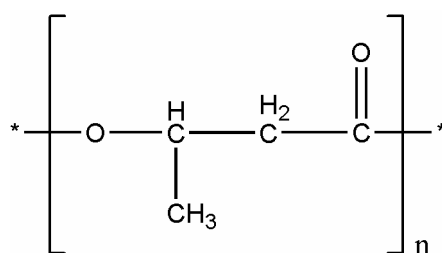


Figura I.5: Representação da cadeia estrutural do PHB.

O ácido poliláctico, PLA, é um poliéster alifático representado na Figura I.6 e é um dos polímeros biodegradáveis que tem despertado maior interesse comercial. Desde da década de 1970 que o PLA é utilizado em áreas onde a utilização de um material

biodegradável dispendioso seja justificável, como é por exemplo o caso das ciências biomédicas, em implantes, suturas e liberação controlada de fármacos. Com o início da produção de PLA á escala industrial, o seu preço diminui sendo possível então a sua utilização em aplicações triviais como embalagens e vestuário.

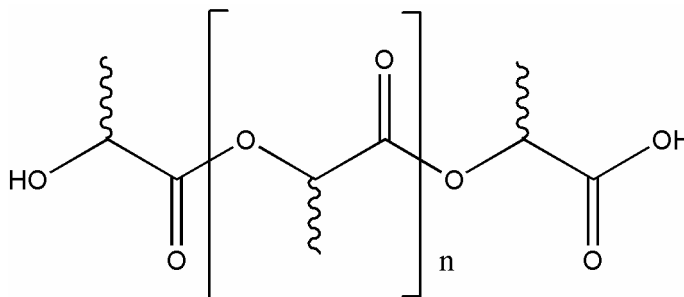


Figura I.6: Representação da cadeia estrutural do PLA.

A policaprolactona, PCL, é também um poliéster alifático (Figura I.7), um polímero termoplástico sintético e biodegradável. Os tempos de degradação são muito curtos (poucas semanas ou dias) em condições normais, o que condiciona a sua utilização. Para contornar este problema, o PCL é misturado com amido, obtendo-se um material com biodegradabilidade adequada a um preço mais baixo que qualquer outro poliéster alifático.

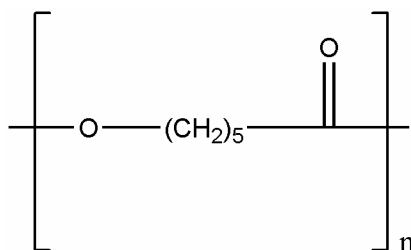


Figura I.7: Representação da cadeia estrutural da Poli-ε-caprolactona (PCL).

Embora o polietileno e o nylon não sejam biodegradáveis, a sua aditivação com DCP resulta num polímero biodegradável com as mesmas propriedades mecânicas e as mesmas características de processamento do polietileno “normal”. Por exemplo, o polietileno “normal” leva mais de 100 anos a degradar e, com 3% deste aditivo, sofre degradação em algumas semanas, em ambiente adequado.

4 Produção do PLA

O ácido polilático é sintetizado a partir de dois monómeros: o ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propiónico) e o lactídeo. Estes dois compostos apresentam carbonos quirais, sendo que o ácido láctico apresenta dois estereoisómeros, o L-ácido láctico e o D-ácido láctico (Figura I.8). O lactídeo, que é o diester cíclico do ácido láctico, apresenta quatro isómeros diferentes: o L,L-lactídeo (duas moléculas de L-ácido láctico), o D,D-lactídeo (duas moléculas de D-ácido láctico), uma mistura racémica de D,D-lactídeo e L,L-lactídeo e o meso-lactídeo ou L,D-lactídeo (uma molécula de L-ácido láctico e uma molécula de D-ácido láctico), sendo este último opticamente inativo (Figura I.8). Uma vez que a produção do meso-lactídeo com elevada pureza é extremamente difícil, ele é raramente citado na literatura. O ácido láctico é geralmente obtido a partir de fermentação microbiana de açúcares, tais como a glicose ou a maltose da batata ou do milho, da sucrose da beterraba e cana-de-açúcar e da lactose do soro de leite. Neste caso, é produzido quase exclusivamente o L-ácido láctico. O lactídeo é obtido a partir do ácido láctico num processo que envolve duas etapas: inicialmente são produzidos oligómeros de PLA com baixo peso molecular, seguida de uma conversão catalítica para produzir uma mistura de estéreo isómeros do dímero cíclico, que são purificados por destilação.

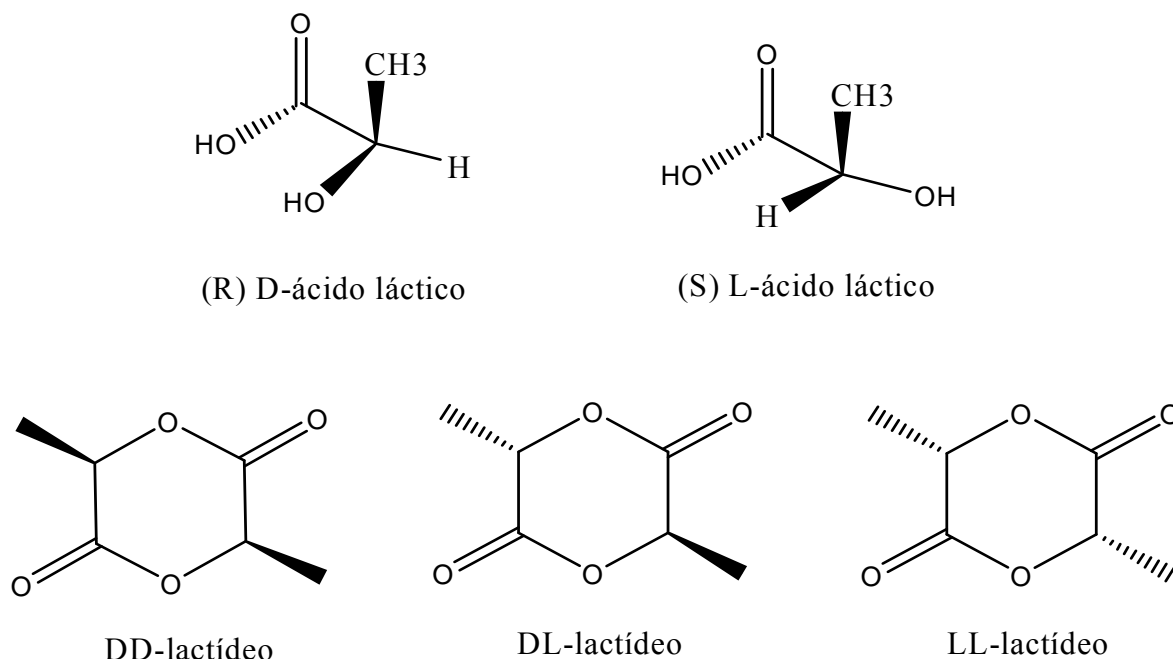


Figura I.8: Representação dos isómeros L e D do ácido láctico e dos lactídeos.

Em geral, existem 3 métodos para produzir PLA de elevada massa molecular, cerca de 100 000 Daltons: polimerização directa por condensação, condensação azeotrópica e polimerização envolvendo a formação de lactídeo. Embora a polimerização directa por condensação seja o método mais económico, a polimerização por abertura do anel do lactídeo é a técnica mais usual para a produção de PLA (Figura I.9). Tal como já foi mencionado, esta técnica inicia-se com a obtenção do lactídeo, a partir de D-ácido láctico, L-ácido láctico ou uma mistura de ambos. Por destilação controlada em vácuo do lactídeo obtém-se PLA de massa molecular elevada e a unidade constitucional do PLA. O lactídeo é obtido por polimerização com abertura do anel, sendo necessário um composto para iniciar o processo. De acordo com o iniciador, a reacção pode seguir três tipos de mecanismo diferente: catiónico, aniónico e de complexação seguido de inserção, sendo este último o mais vulgar com a utilização de compostos de alumínio, bismuto, zinco e estanho.

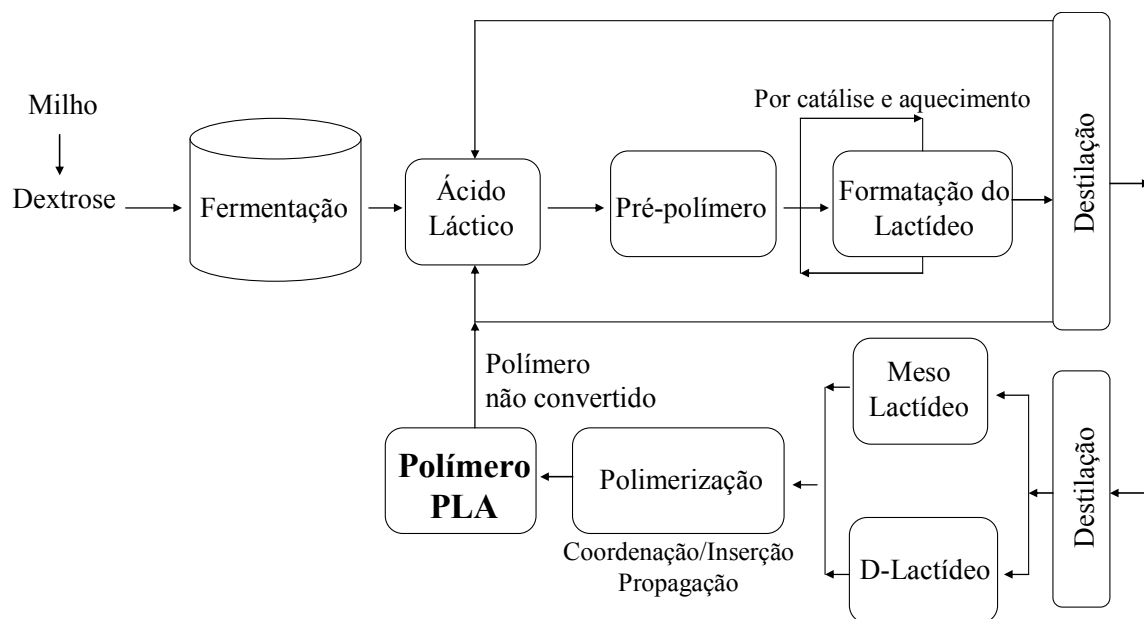


Figura I.9: Esquema do processo de produção do PLA (Auras *et al.*, 2004).

5 Propriedades do PLA

Para um material se considerar adequado como material de embalagem de produtos alimentares, é necessário conhecer por exemplo, as taxas de degradação do material em várias condições de temperatura e humidade, alterações das propriedades mecânicas durante o armazenamento, potencial de crescimento microbiológico, libertação e difusão de compostos da embalagem para o alimento e vice-versa, permeabilidade de gases/vapores do interior da embalagem para o exterior e vice-versa, etc...

As propriedades do PLA de peso molecular elevado são determinadas pela sua arquitectura, ou seja, pela estereoquímica da cadeia principal, e pela massa molecular, que pode ser controlada pela adição de compostos hidroxílicos. A capacidade de controlar a estereoquímica permite um controle preciso da percentagem de cristalização. As propriedades físicas, mecânicas e ópticas dos polímeros de PLA estão relacionadas com a pureza dos enantiómeros do ácido láctico de partida. PLA pode ser produzido totalmente amorfo ou com uma percentagem de cristalização até 40%. Sabe-se que polímeros de PLA com percentagem de isómero L superior a 93% são semicristalinos, enquanto que PLA com 50-93% de isómero L são completamente amorfos (Auras *et al.*, 2004). A presença

quer do meso lactídeo, quer o D,D-lactídeo produz imperfeições na estrutura cristalina, reduzindo a percentagem de cristalinidade. Desta forma as propriedades dos polímeros de PLA podem ser facilmente ajustadas não só pelo processamento mas também pelo controle da composição química do PLA. Na Tabela I.2 é apresentado um sumário geral das propriedades físicas do PLA, que variam de acordo com a massa molecular do polímero e a percentagem isómeros L:D.

As propriedades mecânicas do PLA, em função da razão (L:D) dos isómeros encontram-se bem descritas na literatura e estão sumariadas na Tabela I.3. De salientar que as propriedades mecânicas variam consoante o processamento do polímero em causa. O PLA pode ser processado por injeção em molde, extrusão, termoformagem e formagem em filme.

Tabela I.2: Propriedades físicas gerais do PLA.

Propriedades físicas	PLA
Massa molecular média (Da) ^{2,3}	100,000 a 300,000
Temperatura de transição vítrea (K) ^{1,2}	328 – 343
Temperatura de fusão (K) ^{1,2}	403 – 488
Cristalinidade ²	10 – 40 %
Tensão superficial (dyn.cm ⁻¹)	44,6
Parâmetro de solubilidade (J ^{1/2} .cm ^{-3/2}) ³	19 -20,5
Entalpia de fusão (J.g ⁻¹) ²	8,1-93,1
Massa volúmica a 308 K (g.cm ⁻³) ¹	1,25

1) Cargill Dow LLC, Published June 2000

2) Mobley, D. P. (1994), *Plastics from Microbes*

3) Tsuji, H., Sumida, K. (2001), *J. of Applied Polymer Science*, 79: 1582-1589.

Tabela I.3: Propriedades mecânicas do PLA com uma massa molecular média de 66000 para L,L-PLA e 114000 para D,L-PLA (Auras *et al.*, 2004). As amostras foram obtidas por injeção em molde a uma temperatura de 468 K.

Propriedades mecânicas	L,L-PLA	L,L-PLA recozido	D,L-PLA
Resistência ao escoamento (MPa)	70	70	53
Resistência à tracção (MPa)	59	66	44
Alongamento à quebra (%)	7,0	4,0	5,4
Resistência à flexão (MPa)	106	119	88
Resistência ao impacto Izod (J m^{-1})	26	66	18
Temperatura de Vicat (K)	332	438	325

O PLA sofre biodegradação por hidrólise e por cisão dos grupos esters na cadeia molecular, até se obter o ácido láctico e outros oligómeros com baixa massa molecular, que são metabolizados por microrganismos. Na Tabela I.4 estão apresentados os tempos de degradação típicos do PLA em função da temperatura e da humidade relativa do ar. Podemos verificar que a temperatura desempenha um papel fundamental. Num sistema de compostagem, normalmente com elevada temperatura e humidade, o PLA pode degradar-se em 2 meses, enquanto que armazenado a baixas temperaturas pode permanecer durante anos.

Tabela I.4: Tempo de degradação do ácido poliláctico dependendo das condições ambientais (Bosiers e Engelmann, 2003).

Temperatura K	Humidade relativa do ar %	Degradação completa
277,15	100	10,2 anos
298,15	20	4,8 anos
298,15	80	3,1 anos
313,15	80	10 meses
333,15	20	2,5 meses
333,15	80	2 meses

Por outro lado, a percentagem relativa de isómeros L e D no PLA influenciam também o tempo de degradação, como se verifica pela análise da Tabela I.5.

Tabela I.5: Influência da razão L:D no tempo de degradação

Polímero	Tempo de degradação
Poli(L-Lactídeo)	meses – anos
Poli(D,L-Lactídeo)	semanas – meses
Copolímero de (L-Lactídeo) e (D,L-Lactídeo)	semanas – meses
Poli(meso-Lactídeo)	semanas
Ácido Poli(L-lactico)	semanas

6 PLA versus outros materiais de embalagem

O estudo do PLA como material de embalagem tem como objectivo substituir alguns polímeros convencionais, como por exemplo o PS e o PET. A Tabela I.6 apresenta as propriedades mecânicas, físicas e permeabilidades para o PLA e outros polímeros convencionais. Na produção de PLA pode-se controlar a quantidade relativa de isómero L e D e a percentagem de cristalização, produzindo PLA com variadíssimas propriedades mecânicas e físicas.

Os valores de T_g e T_m geralmente mais baixos que o PS e PET fazem com que o PLA seja melhor para selar com calor e apresente um processamento térmico mais fácil. Em geral, o OPLA (PLA orientado biaxialmente) tem uma maior permeabilidade à água do que o OPS (PS orientado biaxialmente) e PET, mas é menos permeável ao oxigénio do que o PS. Uma menor permeabilidade de oxigénio permite baixar a pressão de oxigénio no interior da embalagem e por consequência a oxidação é retardada, prolongando o tempo de vida do produto embalado. Os requisitos da embalagem dependem do alimento a embalar. Por exemplo, na embalagem de produtos frescos pretende-se evitar a desidratação, mas no caso de produtos de padaria pretende-se evitar a permeabilidade de água.

O PLA é quase tão transparente como o PET amorfo mas é mais transparente do que PP, SBS (estireno-butadieno-estireno) e OPS. O PLA pode ser produzido com uma rigidez elevada permitindo o empilhamento automático de embalagens e redução a espessura das paredes das embalagens.

Tabela I.6: Comparação das propriedades mecânicas, físicas e permeabilidade de água e oxigênio do PLA com outros polímeros convencionais.

Propriedades	PLA	PS	PVC rígido	PET	LDPE	PP
Resistência ao escoamento (MPa)	48-60 ⁽⁴⁾	-	39-43 ⁽¹⁾	57 ⁽¹⁾	9-14 ⁽¹⁾	31-37 ⁽¹⁾
Alongamento à quebra (%)	1,6-180 ⁽⁴⁾	1,2-2,5 ⁽¹⁾	40-80 ⁽¹⁾	30-300 ⁽¹⁾	100-650 ⁽¹⁾	100-600 ⁽¹⁾
Resistência à tracção até quebrar (MPa)	53-144 ⁽⁴⁾	35-50 ⁽¹⁾	39-50 ⁽¹⁾	47-70 ⁽¹⁾	8-30 ⁽¹⁾	31-41 ⁽¹⁾
Resistência à flexão (MPa)	83 ⁽⁴⁾	68-100 ⁽¹⁾	67-107 ⁽¹⁾	80-120 ⁽¹⁾	-	41-55 ⁽¹⁾
T _g (K)	328-343 ⁽³⁾	347-378 ⁽¹⁾	348-378 ⁽¹⁾	341-353 ⁽¹⁾	248 ⁽¹⁾	253 ⁽¹⁾
T _m (K)	403-488 ⁽³⁾	-	-	485-509 ⁽¹⁾	371-388 ⁽¹⁾	433-448 ⁽¹⁾
P _w (kg.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	1,3.10 ⁻¹⁴ *	4.10 ⁻¹⁵ *		3.10 ⁻¹⁵ *		
P _{O2} (kg.m.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	4,3.10 ⁻¹⁸ **	4.10 ⁻¹⁷ **		7.10 ⁻¹⁹ **		
Índice de refração		1,591 ⁽²⁾	1,539 ⁽²⁾	1,63-1,68 ⁽²⁾	1,490 ⁽²⁾	

P_w – permeabilidade de água, P_{O2} – permeabilidade de oxigênio, * - Auras et al. (2005) medida a 295 K com humidade relativa a 100 % em OPS, PET e OPLA 96:4, ** - Auras et al. (2005) medida a 295 K com 0 % de humidade relativa em OPS, PET e OPLA 96:4, (1) – Modern Plastics Encyclopedia 99, (2) – Auras *et al.* (2004), (3) – Auras *et al.* (2005), (4) – NatureWorks

Uma característica importante no processo de termoformagem é o ponto de amolecimento, conhecido pela temperatura de Vicat. O PP utilizado para embalagens tem um ponto de amolecimento cerca de 423 K, o PET amorfo é cerca de 359 K, o PS é cerca de 353 K e o PLA de 331 K. Este ponto de amolecimento mais baixo que outros polímeros

convencionais permite ao PLA uma redução de custos no fabrico de embalagens. No entanto, esta característica do PLA reduz a temperatura máxima de utilização da embalagem de PLA, tal como dos produtos a embalar. O PP tem um largo intervalo de temperatura de utilização, entre 243 K e 373 K. O OPS e o PET amorfo também oferecem um largo intervalo de temperatura de utilização, 213 a 353 K e 233 a 343 K, respectivamente. Assim, o PLA com um intervalo de temperatura de utilização entre 253 e 318 K tem sido essencialmente utilizado no fabrico de copos para sumos de fruta e vegetais, embalagens de refrigerantes e congelados (Bosiers e Engelmann, 2003).

O PLA apresenta excelentes propriedades de processamento, comparável com os termoplásticos convencionais, superando alguns em certas características. Apenas tem que se ter em conta o seu intervalo de temperaturas de utilização e a humidade relativa do meio.

7 Motivação

Os materiais verdes de embalagem têm despertado uma enorme atenção no século XXI, quer pela sua auto-sustentabilidade, uma vez que têm como matérias primas excedentes da produção da agricultura e/ou da pecuária e materiais sub-valorizados, quer pela diminuição da poluição, devido por um lado à sua reciclabilidade e biodegradabilidade, e por outro lado à diminuição da quantidade de emissões de CO₂ na sua produção.

O PLA já foi aprovado pelo Food and Drugs Administration para a produção de artigos que estejam em contacto com os alimentos, embora não existam dados na literatura aberta sobre as suas propriedades de barreira, nomeadamente solubilidade e difusão a gases atmosféricos e compostos orgânicos voláteis (COV). Correntemente, PLA já é utilizado para produtos com tempo de vida de prateleira bastante baixos como pratos, copos, talheres e filmes de embalagem. PLA apresenta-se como uma alternativa de material de embalagem verde cada vez mais viável. O passo seguinte poderá ser a sua utilização na área do armazenamento de produtos frescos, como por exemplo caixas para frutas e vegetais. Para além das propriedades de barreira comuns a todos os materiais de embalagem de alimentos, barreira eficiente ao vapor de água do exterior, para prevenir a degradação do

alimento embalado, aos gases atmosféricos, para prevenir a oxidação, e aos COVs, para preservar os aromas e sabores dos alimentos, a embalagem alimentar deve também satisfazer os requisitos de cada produto alimentar individualmente. Por exemplo, as embalagens para mariscos devem ser permeável ao oxigénio, no mínimo $10\,000\text{ cm}^3/\text{m}^3$ em 24 horas, para prevenir a produção de toxinas por microrganismos patogénicos como a bactéria *Clostridium Botulinum* responsáveis pelo botulismo. Desta forma, é necessário um estudo mais aprofundado dos sistemas envolvendo PLA como material de embalagem.

Nos próximos anos, a produção de PLA irá aumentar enormemente com a unidade fabril em Blair, Nebraska, EUA, com capacidade de produção de 140 000 toneladas de PLA por ano, utilizando 1450 m^3 de milho por dia. Espera-se que a produção aumente para 450 000 toneladas de PLA em 2007 (Balkcom *et al.*, 2002). Consequentemente, o preço dos custos de produção do PLA, que hoje ainda são elevados (2,2 €/kg) comparados com os polímeros tradicionalmente utilizados como o PE (0,6 €/kg), irão diminuir. Torna-se portanto, imperioso conhecer e compreender as propriedades do PLA, especialmente as directamente ligadas à embalagem de alimentos. Não esquecer que existem outros materiais poliméricos, como é por exemplo o caso do quitosano, que podem constituir alternativas viáveis aos polímeros convencionais como materiais de embalagem e que ainda não estão caracterizados sob este ponto de vista.

CAPÍTULO II

SOLUBILIDADE DE GASES COM MCQ

“In science the credit goes to the man who convinces the world, not to the man to whom the idea first occurs”
Sir Francis Darwin em 1914 (1848-1925), Botânico Inglês

1 Solubilidade de gases em polímeros

A permeabilidade de um gás num polímero é normalmente descrita através do mecanismo de solução-difusão, onde a força que conduz este processo é o gradiente de concentração das moléculas que difundem no polímero. A permeabilidade, P , é definida como o produto da difusão, D , pelo coeficiente de solubilidade, S :

$$P = DS \quad (\text{II.1})$$

No entanto, a propriedade que normalmente se utiliza não é o coeficiente de solubilidade é a solubilidade, C , que está relacionada com o coeficiente de solubilidade através da seguinte expressão:

$$C = S p \quad (\text{II.2})$$

onde p é a pressão do sistema. A solubilidade de um gás num polímero depende essencialmente da temperatura, da pressão e do historial do pré-tratamento do polímero. O estudo da variação da solubilidade com estas propriedades pode fornecer informações importantes sobre a estrutura do polímero e possíveis mecanismos de solubilização.

A solubilidade de pequenas moléculas em polímeros ocorre em muitos processos industriais, tornando-se essencial para o desenvolvimento de inúmeras aplicações existir uma grande base de dados experimentais de confiança de solubilidade de gases em polímeros. A solubilidade de etileno e outros gases em processos de polimerização de etileno a altas pressões e a solubilidade de gases em processos de injeção em molde são dois exemplos, onde o conhecimento da solubilidade do gás no polímero é essencial.

As técnicas experimentais tradicionalmente usadas para medir a solubilidade de gases em polímeros podem ser divididas em quatro classes: técnicas gravimétricas, de oscilação, manométricas, de fluxo.

Nas técnicas gravimétricas, o polímero é pesado durante o processo de solubilização. Pode ser usada uma microbalança electrónica, de mola de quartzo ou uma balança com magnete acoplado. A mola de quartzo é a técnica mais antiga, datando de 1926 com McBain e Bakr (1926), onde o polímero é suspenso numa mola de quartzo e a elongação da mola é medida durante a solubilização. A extensão da mola é previamente calibrada com diferentes pesos. O aumento de peso devido ao gás traduz-se na extensão da mola é medida com um catetómetro. A microbalança electrónica é uma evolução da mola de quartzo. A mola de quartzo é substituída por uma balança electrónica, muito sensível, pesando até 0,1 microgramas. A parte electrónica está instalada *in situ*, sujeita a possíveis ataques químicos nos componentes da balança e à pressão do gás. Mais recentemente, a microbalança electrónica foi modificada de forma a balança se situar externamente à célula de medida que contém o filme polimérico. Este método pode ser muito lento devido às elevadas quantidades de polímero que são geralmente usadas. Nas técnicas gravimétricas é necessário avaliar o efeito da flutuação exercida pelo gás pressurizado na amostra de polímero.

Nas técnicas de oscilação, a massa do polímero é relacionada com uma característica de ressonância de um cristal piezoeléctrico com um polímero revestido (Sauerbrey, 1959, Wong *et al.*, 2001, Wibawa *et al.*, 2002a, Wibawa *et al.*, 2002b, Boudouris *et al.*, 2001, Miura *et al.*, 1998, Aubert, 1998). A microbalança de cristal de quartzo, MCQ, é uma técnica de oscilação que usa uma pequeníssima quantidade de polímero, da ordem dos nanogramas, sendo o equilíbrio do gás-polímero atingido entre 5 a 30 minutos. É uma técnica muito sensível e que apresenta a mesma precisão das técnicas gravimétricas, embora seja mais económica.

As técnicas manométricas têm sido extensivamente usadas desde os anos 70 para medir a solubilidade de gases em polímeros (Stern *et al.*, 1963, Koros, 1977, Sato *et al.*, 1996, Lechermeier, 2001). O filme polimérico é colocado entre duas células e após a evacuação dessas células, uma pressão constante é aplicada num dos lados do filme polimérico. A solubilidade do gás no polímero é monitorizada através do decaimento da pressão. A quantidade de gás inicialmente introduzido é determinada por medições pVT numa célula calibrada. Inicialmente, este método foi construído com duas células (Koros, 1977, Stern *et al.*, 1963) mas na última década, uma nova versão com três células tem vindo a ser usada (Sato *et al.*, 1996).

A cromatografia gasosa inversa é uma técnica de fluxo em que o polímero constitui parcial ou totalmente a fase estacionária de uma coluna de cromatografia e o tempo de retenção de uma quantidade de gás conhecida é determinado (Morales, 1996, Gavara, 1996). Esta técnica é facilmente automatizada e extremamente versátil.

A técnica escolhida para este trabalho foi a MCQ. Esta técnica tem uma elevada sensibilidade (1 Hz corresponde a cerca de 10^{-9} g, King (1964)) e oferece a vantagem de atingir o equilíbrio muito mais rapidamente que as técnicas gravimétricas convencionais como a microbalança electrónica e a mola de quartzo, retendo a mesma precisão e exactidão. Outra grande vantagem desta técnica é a possibilidade de analisar polímeros raros, caros, de síntese complexa, visto serem necessárias apenas algumas microgramas de polímero enquanto que outras técnicas como as gravimétricas, manométricas e as de fluxo necessitam de miligramas ou mesmo gramas para terem a mesma precisão e exactidão que a MCQ. A desvantagem desta técnica é a ocorrência de instabilidade de resposta face aos vários factores como ruído eléctrico e problemas associados à sua construção da parte eléctrica (defeitos no oscilador, cabos, ligações, oscilações de corrente).

2 Sensores de massa piezoeléctricos

Pierre e o seu irmão mais velho Jacques Curie mostraram em 1880 (Curie e Curie, 1880) que cristais de sais de Rochelle¹, cristais de quartzo e cristais de açúcar de cana-de-açúcar, podiam produzir electricidade quando uma pressão lhe fosse aplicada segundo uma determinada direcção cristalográfica. Mais tarde, os mesmos autores também mostraram o efeito contrário, i.e., a geração de um movimento oscilatório pela aplicação de electricidade, mais concretamente de um campo eléctrico alterno. Este movimento oscilatório foi comprovado por Lippmann (1881) a partir de princípios fundamentais da termodinâmica e demonstrado experimentalmente pelos irmãos Curie. Este fenómeno denomina-se efeito piezoeléctrico. A variação de inércia de um cristal em vibração foi demonstrado por Lord Rayleigh (Rayleigh, 1889). No começo, a piezoelectricidade não recebeu grande interesse pela dificuldade de compreensão deste fenómeno. Na primeira e segunda Guerra Mundial o efeito piezoeléctrico foi utilizado para o fabrico de sonares e outros aparelhos electrónicos, mas apenas em 1959, Sauerbrey publicou um artigo científico no qual mostrava que a variação da frequência de ressonância de um cristal de quartzo, quando sujeito a um campo eléctrico, é directamente proporcional à quantidade de massa adicionada (Sauerbrey, 1959). Este trabalho de Sauerbrey é considerado como um ponto de viragem e o primeiro passo para o desenvolvimento de uma nova ferramenta para a medição de pequenas quantidades de massas, isto é, a MCQ. King (1964), utilizou os cristais de quartzo como sensores químicos para misturas de compostos orgânicos voláteis. Outros autores que estudaram a piezoelectricidade em cristais de quartzo foram Hlavay e Guilbault (1977), Alder e McCallum (1983), Guilbault e Jordan (1988), Ward e Buttry (1990), Buttry e Ward (1992), Otake *et al.* (1994), Lucklum e Hauptmann (2000), entre muitos outros.

A MCQ desenvolvida neste trabalho utiliza cristais de quartzo com um corte segundo o seu plano cristalográfico AT (ver Apêndice A), com um eléctrodo em cada uma das duas faces do cristal de quartzo. Quando os eléctrodos são ligados a um oscilador e uma

¹ Sal de tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ortorrombico, solúvel em água e pouco solúvel em álcool produzido pela primeira vez por La Rochelle em França (1675).

voltagem AC é aplicada, estes começam a oscilar na sua frequência de ressonância, F_0 , devido ao efeito piezoelétrico:

$$F_0 = \frac{V_{tr}}{2t} = \frac{N}{t} \quad (\text{II.3})$$

onde V_{tr} é a velocidade de propagação de uma onda transversal ao plano do cristal, N é uma constante de frequência e t é a espessura do cristal de quartzo. A frequência de ressonância varia de cristal para cristal, de acordo com as suas características individuais, como por exemplo, pequenos defeitos. De facto, esta frequência é cerca de $(9,000 \pm 0,005)$ MHz para os cristais utilizados neste trabalho. De acordo com Sauerbrey (Sauerbrey, 1959) a variação da espessura do cristal de quartzo, Δt , origina uma variação de frequência, ΔF , que pode ser exclusivamente relacionada com a variação da massa, Δm , do cristal de quartzo:

$$\frac{\Delta F}{F_0} = - \frac{\Delta m}{A \rho t} \quad (\text{II.4})$$

onde A é a área da superfície e ρ é a massa volúmica do cristal de quartzo. Assim, se uma camada rígida for depositada em um ou em ambos os eléctrodos, a frequência de ressonância diminuirá proporcionalmente à massa depositada. Este princípio permitiu que os cristais de quartzo fossem utilizados como balanças muito precisas. A Equação II.4 pode ser utilizada para calcular a quantidade de massa depositada nos eléctrodos do cristal, sendo apenas válida para camadas finas, rígidas e em que a razão entre a quantidade de massa depositada por unidade de área e a quantidade de massa de quartzo por unidade de área não seja superior a 0,02. Estas restrições provêm de pressupostos efectuados durante a derivação da equação de Sauerbrey. Um outro pressuposto importante é o facto de a massa adicionada ter um comportamento igual ao quartzo, isto é, que vibra sincronicamente com este, e que nenhum deles sofre deformação.

Stockbridge (1966) mostrou que a utilização do cristal de quartzo como sensor de um determinado composto químico depende dos vários factores que afectam a frequência de ressonância do cristal de quartzo como, por exemplo, a temperatura e a pressão, a massa volúmica e a viscosidade do meio depositado no cristal e a massa das moléculas de sorbato

no material depositado nos eléctrodos. Desta forma, a variação de frequência do cristal de quartzo, ΔF é a soma de três termos independentes:

$$\Delta F = \Delta F_P + \Delta F_V + \Delta F_A \quad (\text{II.5})$$

onde ΔF_P é a variação de frequência causada pela variação do módulo de elasticidade do cristal, normalmente designado por efeito da pressão ou efeito hidrostático; ΔF_V é a variação de frequência causada pelas alterações da viscosidade e da massa volúmica do meio depositado no cristal; ΔF_A é a variação de frequência devido ao aumento da massa depositada no cristal. Stockbridge assumiu que a isotérmica de adsorção de gás no cristal é representada por uma isotérmica do tipo Freundlich. Assim, estes três termos podem ser calculados a partir das seguintes expressões (Otake *et al.*, 1994):

$$\Delta F_P = F_0 \alpha P \quad (\text{II.6})$$

$$\Delta F_V = - \left(\frac{F_0}{2\rho_q t_q} \right) \left(\frac{\rho \mu}{\pi F_0} \right)^{1/2} \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta F_A = -C \times a P^n \quad (\text{II.8})$$

onde F_0 é a frequência inerente ao cristal, α é a constante de proporcionalidade, ρ_q e t_q são a massa volúmica e a espessura do cristal de quartzo respectivamente, ρ e μ são a massa volúmica e a viscosidade do meio depositado no cristal de quartzo, respectivamente, a e n são os parâmetros da adsorção do tipo Freundlich e Δm é a variação da massa sorvida no material depositado nos eléctrodos. Sendo assim, ΔF_P é independente da natureza do gás.

Normalmente, o efeito hidrostático e o efeito da viscosidade e da massa volúmica do meio são obtidos quer por uma curva de calibração traçada para cada sistema nas mesmas condições experimentais, quer medidos sistematicamente por utilização de um cristal de referência no decurso da experiência. A variação de frequência devido ao efeito da massa é normalmente calculada pela Equação de Sauerbrey (Sauerbrey, 1959, Wong *et al.*, 1997, Marx, 2003):

$$\Delta F_A = - \frac{2F_0^2}{\rho_q v_q} \Delta m = -2,26 \times 10^{-6} \times F_0^2 \times \Delta m \quad (\text{II.9})$$

onde Δm é a variação de massa por unidade de área, ρ_q é 2650 kgm^{-3} e $v_q=3340 \text{ ms}^{-1}$ é a velocidade de propagação da onda no quartzo.

Para medir a solubilidade de gases em polímeros utilizando a MCQ, o cristal de quartzo é revestido com uma fina camada de polímero. Para o filme polimérico vibrar em fase com o cristal de quartzo existem quatro pontos a ter em conta: a espessura do filme, a frequência da onda acústica, módulo de cisalhamento do polímero (Lei de Hooke) e a massa volúmica do filme polimérico depositado. Caso o filme polimérico não vibre em fase com o cristal diz-se que o filme entrou em ressonância, onde a frequência da onda acústica na superfície externa do filme polimérico revestido no eléctrodo do cristal é diferente da frequência da onda acústica da superfície do polímero em contacto com o eléctrodo do cristal, ou seja, existe uma perda de energia desde a superfície do eléctrodo do cristal até à superfície exterior do filme polimérico. Este efeito é visível através de um sucessivo aumento da frequência ao longo do tempo, isto é, existe um aumento da velocidade de propagação da onda acústica no filme (Kanazawa, 1997).

Neste trabalho optou-se pela utilização de um cristal de referência, que apresenta a vantagem de para além das medições de $(\Delta F_P + \Delta F_V)$ serem efectuadas exactamente nas mesmas condições de medida da solubilidade, elas são efectuadas em simultâneo o que diminui o tempo total dispendido, pois evita-se o traçado da curva de calibração. Assim, utilizaram-se dois cristais de quartzo na mesma célula de medida: um sem revestimento (cristal de referência) e o outro com revestimento de polímero (cristal de medida). Após as frequências dos dois cristais se encontrarem estáveis em vácuo, injecta-se uma determinada quantidade de gás na célula que ocasiona uma variação da frequência em ambos os cristais. A diferença de frequência do cristal de referência, ΔF_{Ref} e a diferença de frequência do cristal revestido, ΔF_{Med} são dadas pela Equação II.5 para cada cristal. Uma vez que ΔF_P e ΔF_V são iguais em ambos os cristais e que $\Delta F_{A,Ref}$ do cristal de referência é dada pela Equação II.9, $\Delta F_{A,Med}$ do cristal de medida é proporcional à massa de moléculas de gás adsorvidas no próprio cristal por unidade de área, Δm_Q , mais a quantidade de moléculas de gás sorvidas no revestimento polimérico por unidade de área, m_M :

$$\Delta F_{A,Med} = -2,26 \times 10^{-6} \times F_0^2 \times (\Delta m_Q + m_M) \quad (\text{II.10})$$

Assumindo que ambos os cristais adsorvem a mesma quantidade de moléculas de gás, a variação de frequência devido à quantidade de moléculas sorvidas no revestimento polimérico, ΔF_s , é:

$$\Delta F_s = -2,26 \times 10^{-6} \times F_0^2 \times m_M = \Delta F_{Med} - \Delta F_{Ref} \quad (II.11)$$

Para conhecer a quantidade de polímero que reveste o cristal por unidade de área, m_C , pode-se seguir o mesmo tipo de raciocínio onde, em vácuo, a variação de frequência devido à quantidade de revestimento, ΔF_C , é:

$$\Delta F_C = -2,26 \times 10^{-6} \times F_0^2 \times m_C = F_C - F_0 \quad (II.12)$$

onde F_C e F_0 são a frequência do cristal revestido e a frequência inerente ao cristal sobre vácuo, respectivamente.

3 Revisão da microbalança de cristais de quartzo

A MCQ pode ser considerada uma técnica de oscilação de medida de solubilidade de um gás/vapor em polímeros. Esta técnica baseia-se na diminuição da frequência de oscilação registada por um cristal de quartzo revestido com um filme polimérico em presença de um gás ou vapor. Esta diminuição de frequência é devido ao aumento da massa do filme polimérico, isto é, devido à solubilidade de gás/vapor.

A MCQ tem vindo a ser largamente aplicada a sistemas poliméricos desde a última década. Dentro das aplicações da MCQ é de salientar a sua utilização como sensor de massa, em estudos de solubilidade de gases e vapores em polímeros, em estudos das propriedades viscoelásticas de polímeros, análises de fármacos e estudos de calorimetria (O'Sullivan e Guilbault, 1999).

Os sensores de massa constituem sem sombra de dúvida o campo onde a MCQ tem sido mais utilizada. Neste caso, o cristal de quartzo é coberto com um filme específico para um determinado conjunto de compostos. Para uma determinada substancia ser considerada

um sensor tem de apresentar resposta selectiva, linear, reprodutível e de sensibilidade adequada num intervalo de tempo largo e tempo de resposta rápido. Um exemplo deste tipo de aplicação é o sensor de humidade de Neshkova *et al.* (1996) que utiliza um revestimento de poliestireno nitrado para determinar a quantidade de humidade relativa. A medição experimental da solubilidade de um gás/vapor num determinado polímero também pode ser incluída no capítulo dos sensores de massa porque para além de se saber que um determinado filme polimérico é sensível a um gás, pretende-se ainda determinar a quantidade de gás que fica sorvida nesse filme. Existem inúmeras referências científicas, na literatura aberta, sobre a determinação de gases e VOCs em polímeros utilizando a MCQ (Wong *et al.*, 1997, Zhang *et al.*, 2004a, Zhang *et al.*, 2004b). Ainda de destacar os imunosensores, que pretendem determinar doenças em tempo real, sendo o cristal de quartzo normalmente revestido com os anticorpos (compostos poliméricos bioespecíficos), para detectar a doença, mas também podem ser revestidos com o agente infeccioso, para detectar os respectivos anticorpos. O primeiro imunosensor baseado em MCQ com revestimento de anticorpos foi desenvolvido por Shons *et al.* (1972) e apresentava como principal desvantagem a falta de reprodutibilidade devido a uma deficiente imobilização dos anticorpos no cristal. Neste momento, uma enorme variedade de métodos de imobilização foram investigados e a adsorção de anticorpos no cristal é a técnica mais utilizada (O'Sullivan and Guilbault, 1999). As proteínas A e G são normalmente utilizadas no pré-revestimento da imobilização, mas já foram também testados polímeros, como por exemplo co-polímero de HEMA-MMA (2-hidroxietilmetacrilato-metacrilato de metilo) na determinação de α -fetoproteínas.

Desde 1991 que a MCQ tem vindo a ser utilizada na determinação de compostos farmacêuticos e drogas sociais. Nie *et al.* (1992) doseou quinina em algumas preparações farmacêuticas usando um sensor piezoelétrico com um revestimento em anel. Attili e Suleiman (1995) construíram um imunosensor para detectar cortisol e em 1996 (Attili e Suleiman, 1996) usaram um imunosensor piezoelétrico para determinar cocaína usando anticorpos de benzoilecianina num cristal de 10 MHz com eléctrodos de ouro e observaram uma linearidade entre 29 nM a 0,1 μ M.

Para o estudo de propriedades viscoelásticas de polímeros foram desenvolvidas microbalanças específicas, como o microrreómetro de Wolff *et al.* (1997, 2000), onde a frequência de ressonância do cristal de quartzo com revestimento de poliestireno é

analisada conjuntamente com os dados de impedância de ressonância dando informações sobre as propriedades viscoelásticas do polímero. O microrreómetro é muito semelhante à MCQ utilizada em sensores de massa com a particularidade de se poder determinar as variações da impedância de ressonância do cristal de quartzo que correspondem a variações viscoelásticas do revestimento. Com um cálculo numérico complexo é possível determinar variações das propriedades viscoelásticas quando há sorção de gás ou vapores nos polímeros que revestem o cristal de quartzo.

A MCQ foi também modificada e utilizada na determinação experimental de difusão mútua de solventes em polímeros (Dubreuil *et al.*, 2003) com base na equação da difusão de Fick e nas frequências de ressonância e na impedância do cristal revestido com polímero e do cristal de referência.

Smith *et al.* (2004) transformou uma MCQ incorporando-lhe um calorímetro, para determinar os efeitos da sorção de vapores em polímeros. Neste caso, três parâmetros são medidos em simultâneo: as variações de massa do filme polimérico, os efeitos térmicos devido à sorção de vapor e a variações de resistência. As variações de massa são adquiridas a partir das variações de frequência do cristal, as variações de resistência são adquiridas com um analisador de impedâncias e os efeitos térmicos são analisados com placas de Peltier que ficam em contacto directo com os eléctrodos do cristal de quartzo.

Na Tabela II.1 apresenta-se um resumo dos sistemas medidos utilizando MCQ. Os estudos de solubilidade de gases ou VOCs em polímeros com a MCQ utilizam cristais de quartzo de 5 ou de 10 MHz, normalmente com eléctrodos de ouro, embora existam alguns autores que trabalham com eléctrodos de prata (Ni *et al.*, 2003). Masuoka (Wibawa *et al.*, 2002a, 2002b, Wang *et al.*, 1994) estudou a estabilidade dos cristais de quartzo e concluiu que os de 5 MHz são mais estáveis para o presente objectivo. A grande maioria dos trabalhos publicados não utiliza cristal de referência (Wibawa *et al.*, 2002a, 2002b, Wang *et al.*, 1994, Wong *et al.*, 1997, 2001; Zhang *et al.*, 2003, 2004a, 2004b; French e Koplos, 1999). No entanto, Masuoka (Wibawa *et al.*, 2002a, 2002b, Wang *et al.*, 1994) calcula o efeito da pressão e do meio sobre o cristal de medida pelo método apresentado por Otake *et al.* (1994). Por outro lado, o aparelho construído por Aubert (1998) possui um cristal de referência, embora o autor conclua que a sua utilização é pouco relevante, dentro da precisão do aparelho.

Tabela II.1: Equilíbrios gás-polímero estudados por MCQ.

Sistemas	Temperatura (K)	Pressão / Atividade	Precisão	Referência
Benzeno, tolueno e clorofórmio em PS	298,15 e 323,15	Atividades de 0,283 a 0,815	Tolerância de 1 a 5 Hz	Wong <i>et al.</i> (2001)
Metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, acetona, metiletilcetona, metilacetato e propil acetato em cis-1,4-poliisopreno, poliisobutileno, poli(n-butil metacrilato) e PVA	293,2, 313,2, 333,2 e 353,2	Atividades de 0,092 a 0,965	Incerteza de +/- 13,9 % nas frações de massa na região de solubilidade mais baixa, tolerância de +/- 5 Hz	Wibawa <i>et al.</i> (2002b)
Octano, ciclopentano, ciclohexano, benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno em cis-1,4-poliisopreno, poliisobutileno, poli(n-butil metacrilato) e PVA	293,2, 313,2, 333,2 e 353,2	Atividades de 0,096 a 0,810	Incertezas de +/- 0,002 para frações de massa, tolerância de +/- 5 Hz	Wibawa <i>et al.</i> (2002a)
HCFC-22 e HFC-152a em PS e PMMA	308,2 a 358,2	Até 60 bar		Boudouris <i>et al.</i> (2001)
CO ₂ em PS	313,2	Até 170 bar	Tolerância de +/- 5 Hz	Miura <i>et al.</i> (1998)
Benzeno, tetrahydrofurano e 2-butanona em PVA	323,2	Atividades de 0,095 a 0,743	Incerteza de 1,7%, tolerância de 1 a 5 Hz	Wong <i>et al.</i> (2001)
CO ₂ , CH ₄ , N ₂ em PP-OMCTSO, PP-HMDSO	298,2	Pressão fixa a 2 bar	Limite de detecção 0,03 Hz	Roualdes <i>et al.</i> (2002)
CO ₂ em ppMMA e PMMA	293,2 a 368,2	Até 20 bar		Zhang <i>et al.</i> (2004a)
Metanol em ppMMA e PS	303,2 a 348,2	0 a 0,13 bar	Resolução de 1 Hz	Zhang <i>et al.</i> (2004b)
CO ₂ em TPX, PMMA, PI, PC, PS, CPE-725, Par-N, Par-C, Par-D e AF-1600	313,2	13,8 a 96,5 bar	Incertezas entre 1 e 4 %	Aubert (1998)
Ciclohexano em PDMS e SBS	298,2 a 453,2	Atividades até 0,3		French e Koplos (1999)
CO ₂ em PET, PMMA e Polissulfona	298,2 e 308,2	Até 20 bar		Zhang <i>et al.</i> (2003)

A MCQ construída por Ni *et al.* (2003) permite determinar a solubilidade de misturas de compostos orgânicos voláteis em 5 polímeros, simultaneamente. Para tal, a MCQ encontra-se equipada com 5 cristais de quartzo e com um oscilador capaz de ler as frequências destes 5 cristais.

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio na MCQ depende do sistema gás/vapor-polímero em estudo, sendo normalmente necessários cerca de 30 min. A maioria dos aparelhos contemplam uma zona de pré-aquecimento do gás ou do vapor, de forma a minimizar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio. A maioria dos autores considera que o equilíbrio foi atingido quando a variação da frequência do cristal de medida é inferior a 5 Hz. As incertezas na solubilidade de gases/VOCs em polímeros variam desde 2 % a 14 % de acordo com os sistemas em causa e as condições de trabalho.

Dois factores de enorme importância no estudo da solubilidade de gás/vapor em polímeros com a MCQ são a deposição e o tratamento térmico dos filmes no cristal de quartzo. A deposição está relacionada com o modo como a amostra de polímero é depositada, como por exemplo, gotas de solução na face dos eléctrodos, revestimento por imersão do cristal numa solução polimérica, revestimento com o cristal em movimento giratório, polimerização *in-situ*, sobreposição de camadas poliméricas, activação da superfície do eléctrodo para uma melhor aderência e também com as condições de pressão e temperatura durante a evaporação do solvente. Miura *et al.* (1998) comparam dois métodos de deposição: o primeiro método, revestimento por imersão, consiste em mergulhar o cristal numa solução de polímero de concentração conhecida e depois secar o filme polimérico resultante numa estufa durante algumas horas; o segundo método, polimerização por plasma, consiste em colocar o cristal numa célula de descarga incandescente, onde o monómero activado por descarga incandescente polimeriza na superfície do cristal. Verificou-se que o filme preparado por polimerização de plasma solubiliza mais gás (cerca de 14 % entre 100 bar e 170 bar e a 313,2 K) do que o filme preparado por imersão. Zhang *et al.* (2004a e 2004b) compararam também a solubilidade de gases em dois filmes poliméricos com diferentes métodos de deposição: revestimento com movimento giratório, consiste em colocar 3 gotas de solução diluída de polímero e fazer girar o cristal de quartzo a 1500 rpm durante 60 s, e um método semelhante à polimerização por plasma apresentada por Miura *et al.* (1998). Novamente, o filme

preparado por polimerização de plasma solubiliza mais do que o filme preparado por movimento giratório.

O tratamento térmico do filme no cristal de quartzo é fulcral para o sucesso da medição de solubilidades por MCQ. Os polímeros no seu estado vítreo têm uma grande memória térmica, o que afecta a solubilidade de gases e vapores nos polímeros. O tratamento térmico afecta não só a cristalinidade, caso o tratamento térmico seja efectuado a uma temperatura superior á temperatura de fusão, em polímeros semi-cristalinos, como também o volume livre de excesso na matriz do polímero. Vários autores apresentam estudos sobre a influência do tratamento térmico na solubilidade. Zhou *et al.* (1993) estudaram a solubilidade de gases em poli(butileno tereftalato) (PBTP) sem tratamento térmico e com tratamento térmico, pelo método gravimétrico. Neste caso, o tratamento térmico foi efectuado a uma temperatura superior à T_g do polímero durante 30 minutos e depois os filmes foram prensados de forma a diminuir o volume livre, com a consequente diminuição da solubilidade. Liu *et al.* (2004) e Andrade *et al.* (2003) utilizaram o mesmo método da prensa que Zhou *et al.* (1993) e concluíram que existe uma relação directa entre a solubilidade do oxigénio e o volume livre de excesso. Na MCQ não é possível prensar os filmes poliméricos porque destruiria os cristais de quartzo. Zhang *et al.* (2003) estudaram 3 tratamentos térmicos para PET, PMMA e PSF. Os cristais de quartzo foram revestidos com o cristal em rotação, a 1500 rpm durante 60 s. Foram estudados filmes preparados com 3 tratamentos térmicos distintos: sem tratamento térmico; com aquecimento acima da T_g durante 20 min e arrefecimento lento, 10 K/h, até à temperatura ambiente; e com aquecimento acima da T_g durante 20 min e arrefecimento rápido, mergulhando o cristal de quartzo com o filme polimérico em azoto líquido. Os autores verificaram que o filme sem tratamento térmico solubiliza mais gás do que os filmes com tratamento térmico. Dos filmes com tratamento térmico, o que foi arrefecido lentamente apresenta uma menor solubilidade do que o filme arrefecido bruscamente. Os autores concluíram que o arrefecimento lento do estado borrachoso para o estado vítreo permite que as cadeias poliméricas relaxem completamente e que se aproxime mais de um estado de equilíbrio com um volume livre de excesso mínimo. Zhang *et al.* (2004a, 2004b) utilizaram dois dos tratamentos térmicos que apresentaram em 2003, o arrefecimento lento e o arrefecimento brusco. No caso do arrefecimento brusco, a solubilidade é cerca de 5 % superior à solubilidade com arrefecimento lento.

Zhou *et al.* (1993) estudou a influência da cristalinidade na solubilidade de gases em poli(tereftalato de vinilo). Em geral, os autores que utilizam MCQ preferem fazer um tratamento térmico adequado aos polímeros semi-cristalinos de forma a obter o polímero 100% amorfo, fundindo as cristalites.

Tabela II.2: O efeito da deposição do filme polimérico.

Método	Resultado	Referência
Polimerização de plasma e revestimento giratório	A polimerização de plasma solubiliza mais gás	Zhang <i>et al.</i> , 2004a e 2004b
Polimerização de plasma e revestimento mergulho	A polimerização de plasma solubiliza mais gás	Miura <i>et al.</i> , 1998

Tabela II.3: O efeito do tratamento térmico do filme polimérico.

Método		Referência
Sem tratamento térmico, arrefecimento brusco e arrefecimento lento	Solubilidade é maior sem tratamento térmico, arrefecimento brusco solubiliza mais que o arrefecimento lento	Zhang <i>et al.</i> , 2003
Arrefecimento brusco e arrefecimento com prensa	Solubilidade maior com arrefecimento brusco	Liu <i>et al.</i> , 2004
Sem tratamento térmico e com tratamento térmico com prensa	Solubilidade é maior sem tratamento térmico, quanto maior a prensa menor a solubilidade	Zhou <i>et al.</i> , 1993
arrefecimento brusco e arrefecimento lento	arrefecimento brusco solubiliza mais que o arrefecimento lento	Zhang <i>et al.</i> 2004b

4 Microbalança de Cristais de Quartzo a Baixas Pressões

A microbalança de cristais de quartzo, desenvolvida neste trabalho, que serve para medir a solubilidade de gases em polímeros a pressões inferiores à pressão atmosférica é descrita em detalhe nos subcapítulos seguintes.

4.1 Construção

A MCQ de baixas pressões foi construída e desenvolvida para poder ser operada a pressões entre 2×10^{-6} e 1 bar e a temperaturas desde 263 a 340 K. A Figura II.1 mostra um esquema representativo da MCQ de baixas pressões e a Figura II.2 uma foto da MCQ no laboratório, que foi projectada para ser de fácil operação e versátil, permitindo a substituição de partes de acordo com o sistema em estudo.

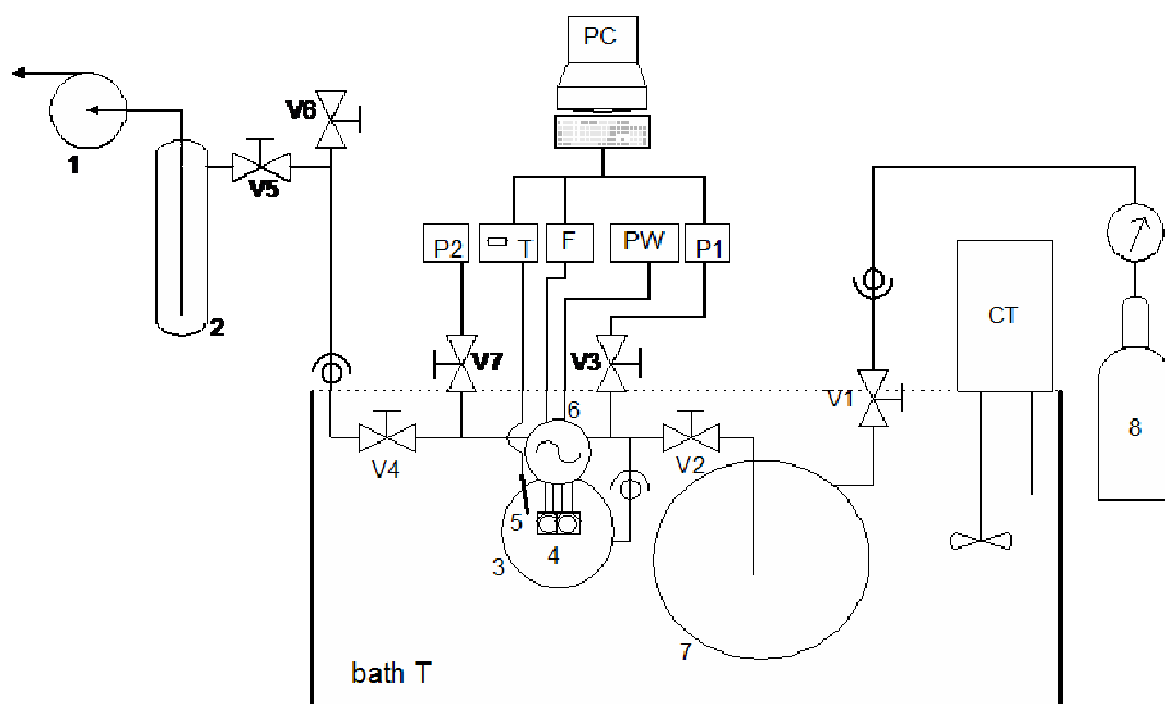


Figura II.1: Esquema da microbalança de cristais de quartzo. 1 – bomba de vácuo; 2 – trap com azoto líquido; 3 – célula de solubilidade; 4 – cristais de quartzo; 5 – sensor de temperatura do tipo PT100; 6 – oscilador; 7 – célula termostática; 8 – garrafa de gás; F – frequencímetro; PC – computador; P1 – sensor de pressão para gases; P2 – sensor de pressão para vapores; T – multímetro; PW – fonte de alimentação do oscilador; CT – cabeça de aquecimento; bath T - banho de água; V1, V2, V3, V4, V5, V6 e V7 – torneiras de pistão de teflon.



Figura II.2: Fotografias da microbalança de cristais de quartzo.

A MCQ é basicamente constituída por uma linha de vácuo, em vidro, composta por uma célula de termostatização do sorbato, de aproximadamente 500 cm³, e uma célula de solubilidade, com aproximadamente 100 cm³ de volume. A célula de solubilidade foi adaptada a partir de um balão em vidro de 3 tubuladuras. Uma das entradas é utilizada para passar uma resistência de platina com o valor nominal de 100 Ω (Pt100) ligada a dois fios,

a outra para dois osciladores, aos quais estão ligados os dois cristais de quartzo, de medida e de referência e a outra faz a ligação à linha de vácuo.

No interior da célula de solubilidade estão colocados dois cristais de quartzo, um sensor de temperatura Pt100 colado no interior da célula e um transdutor de 4 dígitos, Bit02 da AEP, para medir a pressão do gás na linha. A célula de solubilidade tem uma entrada para colocar os osciladores dos cristais de quartzo. Cada oscilador é alimentado por uma fonte de alimentação estabilizada, AK058 da Arakit, com um regulador de tensão de 5,0 V, referência 7805CT. O transformador de corrente de cada fonte de alimentação permite passar dos 220 V para 6 V a 0,3 A. O oscilador utilizado foi o Standard Lab Crystal Oscillator, referência 35360 da ICM, que é baseado no circuito integrado da Motorola MC12061P. O sinal da frequência de saída de cada oscilador é conduzido por um cabo de coaxial de 50 ohm da Profigold com terminais RCA dourado e BNC normal. A linha de vácuo contém 7 torneiras de pistão de teflon, V1 a V7, que permitem controlar com toda a simplicidade e versatilidade a entrada de gases no sistema e a sua abertura para o vácuo. O vácuo é realizado com uma bomba de vácuo rotatória de dois andares da BOC Edwards, modelo RV3 de $3,7 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ que permite alcançar um vácuo de 0,08 mbar com o auxílio de uma “trap” com azoto líquido. A linha de vácuo encontra-se imersa num banho termostático de perxpex que utiliza água como fluido de termostático. Este banho, com capacidade de 40 l e dimensões de 50×25×32 cm, foi isolado com placas de poliestireno extrudido com 3 cm de espessura. A temperatura do banho é controlada com uma cabeça de aquecimento Digiterm 100 da Selecta, com resolução a menos de 0,1 K. A cabeça de aquecimento está equipada com um agitador de pás para evitar a existência de gradientes de temperatura no banho termostático. Para temperaturas inferiores à temperatura ambiente foi utilizado um refrigerador Dipcool 10 da Raypa. Na medição de solubilidade de vapor de água foi utilizado um segundo sensor de pressão da Leybold Vakuum, modelo CTR 91, que mede a pressão de vapores de 0,01 a 133,00 mbar.

A resistência do sensor de temperatura Pt100 inserido na célula de solubilidade foi monitorizada com um multímetro de 6 1/2 dígitos, HP 34401A da Agilent. A frequência de oscilação dos dois cristais de quartzo que se encontram no interior da célula de solubilidade ligados cada um a seu oscilador é efectuada por um frequencímetro de 10 dígitos, HP 53131A da Agilent. O esquema do oscilador está apresentado em Apêndice B. A garrafa de gás (oxigénio, dióxido de carbono, azoto e etileno) está montada de maneira a

permitir a injeção de gás no sistema através da célula termostática pela válvula V1, com a válvula V2 fechada. No caso em que o sorbato seja um líquido, este é colocado directamente no balão de termostatização. O frequencímetro, o multímetro e o sensor de pressão estão ligados a um computador para aquisição e controlo de dados. A ligação do sensor de pressão realiza-se por RS232 com um cabo construído no laboratório. A ligação do frequencímetro e do multímetro foi feita com cabos GPIB 10833B da Agilent a uma placa PCI HP-IB 82350B da Agilent, inserida e instalada no computador.

4.2 Os gases e vapores utilizados

Como se pretende estudar a aplicação de filmes de PLA na indústria de embalagem de alimentos, os gases a estudar serão os gases atmosféricos. Sendo assim, é essencial determinar a solubilidade do azoto (78,0 % da atmosfera), do oxigénio (20,9 % da atmosfera), do dióxido de carbono e do vapor de água no polímero. O etileno foi também estudado pois é um gás libertado no amadurecimento de alimentos frescos, como por exemplo frutos. As purezas e as proveniências de cada gás utilizado estão apresentadas na Tabela II.4.

O solvente utilizado na preparação das soluções poliméricas de ambos os polímeros, poliestireno e ácido poliláctico, foi o diclorometano que proveio da Riedel-deHaan com um grau de pureza de um reagente analítico. Todos os solventes e gases foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela II.4: Dados de purezas e proveniências dos gases utilizados.

Gases	Pureza % mol/mol	Proveniência
Azoto	99,995	Air Liquide
Oxigénio	Industrial	Air Liquide
Dióxido de carbono	99,999	Air Liquide
Etileno	99,5	Aldrich
(R)-d-Limoneno	97	Sigma-Aldrich

4.3 Procedimento experimental

Inicialmente, ambos os cristais são lavados com diclorometano e água destilada. Esta operação é repetida sucessivamente até que a frequência de oscilação permaneça constante antes e após a lavagem. Esta frequência de oscilação é registada e referida como a frequência de oscilação inerente ao cristal, F_0 .

Seguidamente prepara-se uma solução diluída do polímero em estudo. A solução de polímero tem uma concentração aproximada de 0,5 a 1 % (w/v) e é deixada a relaxar durante pelo menos seis horas à temperatura ambiente. Com a pipeta de Pasteur, uma gota desta solução contém a quantidade de polímero necessária e suficiente para cobrir um eléctrodo do cristal.

Revestimento dos cristais

Após a preparação dos cristais procede-se ao revestimento do cristal de medida. Coloca-se uma gota de solução de polímero sobre uma das superfícies do cristal de forma a cobrir uniformemente todo o eléctrodo e deixa-se secar lentamente à temperatura ambiente. Repete-se o mesmo procedimento no lado oposto do cristal. Depois de ambos os eléctrodos estarem cobertos com uma película polimérica, mergulha-se rapidamente todo o cristal em solvente de forma a uniformizar a superfície do filme. Tenta-se retirar o excesso de polímero, isto é, o polímero que esteja fora do eléctrodo, com solvente e deixa-se secar. Verifica-se a frequência do cristal assim revestido. Se o cristal não vibrar, significa que a superfície do revestimento é muito irregular ou tem demasiado polímero. Mergulha-se outra vez o cristal em solvente de modo a retirar o excesso de revestimento e volta-se a verificar se existem excessos fora do eléctrodo. Repete-se este procedimento até se obter uma frequência de vibração estável. Se o cristal vibrar, verifica-se se a diferença de frequência de revestimento, ΔF_C , se situa dentro dos limites óptimos de funcionamento do método, ou seja, se foi depositada a quantidade de polímero necessária para sorver uma quantidade mensurável de gás de maneira a que o erro associado à medida da frequência, ΔF_S , seja inferior a 2 %. Por exemplo, no caso da solubilidade de dióxido de carbono em poliestireno, a solubilidade do dióxido de carbono em poliestireno a 0,1 bar é aproximadamente $5,33 \times 10^{-4}$ g de gás/g de polímero. Como a resolução do frequencímetro utilizado é de 0,1 Hz, então a quantidade mínima de gás a medir corresponderia a uma

variação de frequência de 5 Hz (0,1 Hz/2 %). Para que se possa medir $\Delta F_S = 5$ Hz de gás dissolvido no filme de polímero é necessário aproximadamente ter um filme depositado no cristal que origine uma variação de frequência de $5/(5,33 \times 10^{-4}) = 9,4$ kHz. No caso do azoto e do oxigénio, a solubilidade é cerca de 3 a 10 vezes menor do que a solubilidade de dióxido de carbono e estabeleceu-se que para estes gases a quantidade mínima de polímero depositada no cristal corresponderia a uma variação de frequência de 30 kHz, cerca de 3 vezes maior que o valor de 9,4 kHz determinado. No entanto, verificou-se no decorrer da experiência laboratorial que uma massa de polímero muito elevada, trazia problemas na estabilidade/durabilidade do cristal. Optou-se então por utilizar sempre sensivelmente a mesma quantidade de polímero para todos os sistemas gás-polímero estudados nesta tese que corresponde a uma variação de frequência, ΔF_C , entre 30 kHz e 150 kHz.

Tratamento térmico

Após a preparação do revestimento polimérico na superfície dos dois eléctrodos no cristal de medida, passa-se à fase de tratamento térmico. Durante este trabalho teve-se o cuidado de submeter tanto o cristal revestido como o cristal de referência ao mesmo tratamento térmico, para que qualquer alteração que possa ocorrer na estrutura dos cristais devido a altas temperaturas seja semelhante nos dois cristais. Foram estudados três tipos de tratamentos térmicos: tratamento térmico por recozimento do polímero; tratamento térmico por fusão do polímero; e tratamento térmico por fusão do polímero seguido de arrefecimento rápido, que são justificados no Capítulo V e aqui apenas brevemente descritos:

- Tratamento térmico por recozimento do polímero: o cristal de quartzo revestido e o de referência são aquecidos desde a temperatura ambiente até uma temperatura cerca de 5 a 10 K superior à temperatura de transição vítrea do polímero (348 K no caso do PLA) durante dois dias, retiram-se do forno e deixam-se arrefecer à temperatura ambiente por um dia. Seguidamente, colocam-se novamente à mesma temperatura do primeiro passo, por mais um dia.
- Tratamento térmico por fusão e arrefecimento lento: o cristal revestido com o filme polimérico e o cristal de referência são aquecidos desde a temperatura ambiente até

temperatura superior à temperatura de fusão (523 K no caso do PLA 98:2 ou 493 K, no caso do PLA 80:20), sendo a velocidade de aquecimento (2 Kmin^{-1}) e arrefecimento (10 Kmin^{-1}) controladas.

- Tratamento térmico por fusão e arrefecimento brusco: o cristal revestido com o filme polimérico e o cristal de referência são aquecidos desde a temperatura ambiente até temperatura superior à temperatura de fusão (523 K no caso do PLA 98:2 ou 493 K, no caso do PLA 80:20), sendo a velocidade de aquecimento 2 Kmin^{-1} . O arrefecimento é brusco sendo ambos os cristais colocados num congelador a 259 K.

Montagem dos cristais e vácuo

Realizado o tratamento térmico, o cristal de quartzo com revestimento e o cristal referência estão prontos para serem montados no oscilador da MCQ. Após a montagem faz-se vácuo a todo o sistema, desde a bomba de vácuo até à garrafa de gás e deixa-se o aparelho em vácuo durante pelo menos 12 horas. Entretanto a temperatura de trabalho deve ser atingida.

Medidas de solubilidade

Com o aparelho em vácuo, fecha-se a torneira V2, enquanto que a torneira V1 permanece aberta. Abre-se a torneira da garrafa de gás de modo a permitir encher a célula de termostatização com aproximadamente 1,3 a 1,5 bar de gás, após o que se fecha a torneira V1 para deixar o gás termostatizar durante pelo menos 30 minutos. Com a torneira V4 fechada, injecta-se uma certa quantidade de gás, p , na célula de solubilidade abrindo lentamente a torneira V2 e controlando esta quantidade de gás pela pressão indicada no sensor de pressão, pelo que a torneira V3 se encontra também aberta. A frequência do cristal revestido começa a diminuir, tal como representado na Figura II.3, indicando que está a ocorrer o processo de sorção do gás no polímero, até se atingir um patamar onde a frequência se mantém estável, indicando que foi alcançado o equilíbrio gás-polímero. A frequência do cristal de referência também diminui devido à sorção de algumas moléculas gasosas na superfície do cristal e do efeito da pressão no cristal. Considera-se que o equilíbrio gás-polímero foi atingido quando as frequências dos cristais de quartzo não oscilarem significativamente, menos de 1 Hz em 10 minutos ($<0,1 \text{ Hzmin}^{-1}$). Este critério de aceitação foi utilizado durante todo o trabalho. Para os sistemas medidos o equilíbrio foi

sempre atingido em menos de 15 min. Pode-se agora determinar a diferença de frequência no cristal revestido:

$$\Delta F_{Med} = \Delta F_{Med,1} - \Delta F_{Med,0} \quad (II.13)$$

e a diferença de frequência no cristal de referência:

$$\Delta F_{Ref} = \Delta F_{Ref,1} - \Delta F_{Ref,0} \quad (II.14)$$

onde os índices *0* indicam as frequência lidas antes da injeção de gás e *1* indica as frequências lidas no equilíbrio gás-polímero.

Por sucessivas injeções de gás, efectua-se medidas isotérmicas da solubilidade do gás no polímero. O último ponto de cada isotérmica é obtido a pressões próximas da pressão atmosférica. No final da medição de cada isotérmica, evacua-se o sistema abrindo as torneiras V4, V2 e V1. Pelas Equações II.11-II.14 e II.17 determina-se a solubilidade de gás no polímero à pressão *p* e à temperatura medida pelo sensor de temperatura instalado na célula de solubilidade.

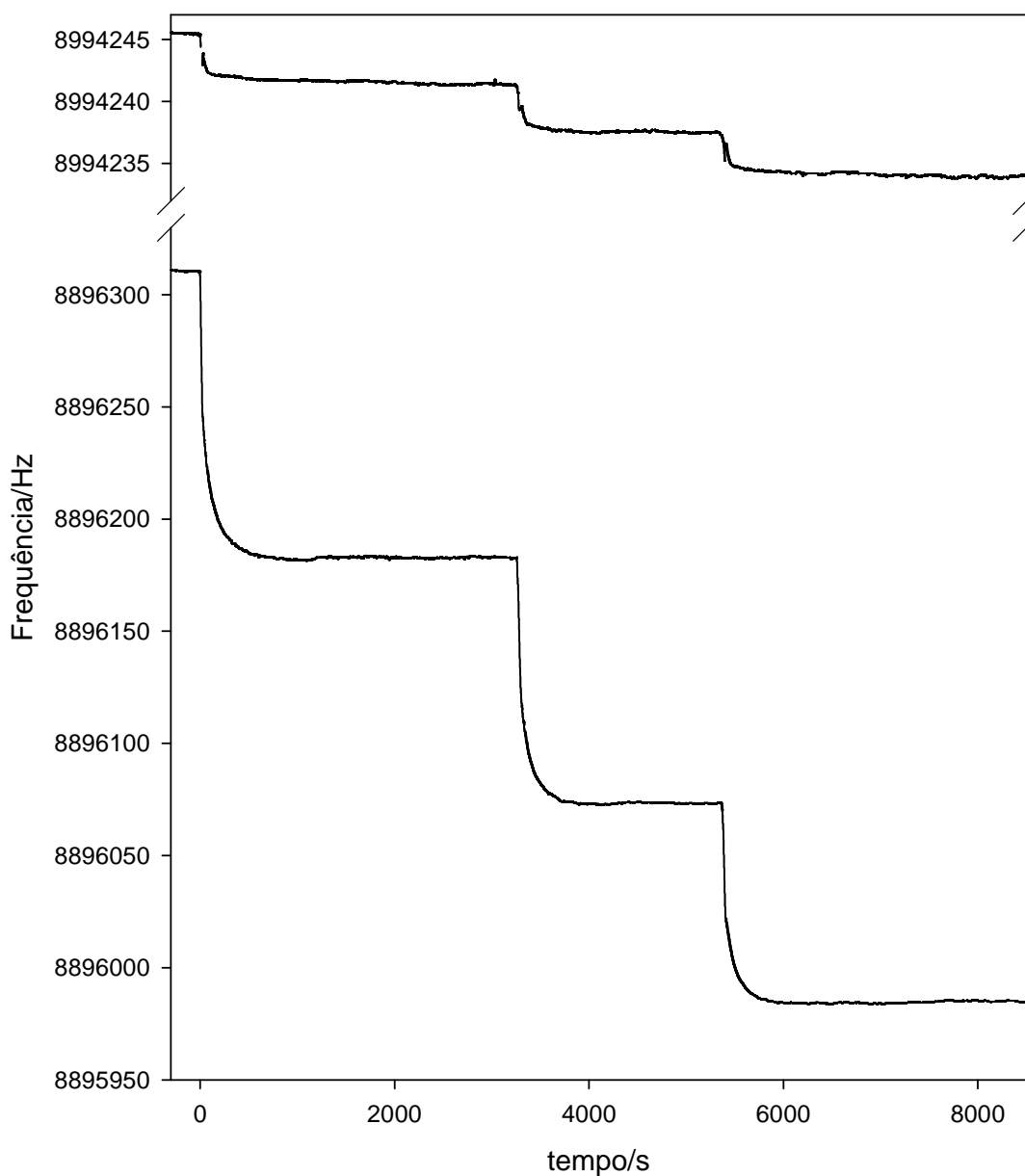


Figura II.3: Representação do decaimento da frequência devido à sorção de gás no polímero. Na parte superior do gráfico está representado o decaimento de frequência no cristal de quartzo de referência devido a 3 injeções de gás e na parte inferior está representado o decaimento de frequência no cristal de quartzo de medida devido a 3 injeções de gás.

4.4 Cálculos

Existem diversas formas de apresentar a solubilidade de gases em polímeros, que muitas vezes estão relacionadas com o método de medida utilizado para tal efeito. Quando a solubilidade é determinada por um método gravimétrico, ela é normalmente apresentada sob a forma de massa de gás por massa de polímero de polímero, C_{ww} (g.g^{-1}). Por outro lado, os métodos volumétricos permitem medir o volume de gás, que posteriormente é convertido para as condições de pressão e temperatura padrão, dissolvido numa determinada massa de polímero, C_{vw} ($\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$). Por vezes a solubilidade é também apresentada em número de moles de um gás dissolvido por unidade de massa de polímero, C_{nw} (molg^{-1}). No entanto, as unidades mais frequentemente usadas para a solubilidade são o volume de gás nas condições de temperatura e pressão padrão dissolvido num determinado volume de polímero, C_{vv} ($\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$). São também estas as unidades adoptadas neste trabalho. As condições temperatura e pressão padrão são 1 atm e 273,2 K.

Pela Equação II.11, a massa de gás dissolvida no polímero é directamente proporcional à diferença de frequência ΔF_S , sendo o volume de gás nas condições padrão dado por:

$$V_{gas}(STP) = -\frac{\Delta F_S}{k} \frac{V_m}{M_{gas}} \quad (\text{II.15})$$

onde V_m é o volume molar de um gás nas condições padrão ($22\,416\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) e M_{gas} é a massa molar do gás em gmol^{-1} . A Equação II.12 mostra que a quantidade de polímero que reveste o cristal de quartzo é directamente proporcional à diferença de frequência verificada no cristal de quartzo em vácuo antes e após do revestimento, podendo o volume de polímero ser calculado através da seguinte expressão:

$$V_{pol} = -\frac{\Delta F_C}{k} \frac{1}{\rho_{pol}} \quad (\text{II.16})$$

onde ρ_{pol} é a densidade do polímero em g.cm^{-3} . Sendo assim, a solubilidade de um gás dissolvido no polímero pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$C = \frac{V_{gas}(STP)}{V_{pol}} = \frac{\Delta F_S 22416 \rho_{pol}}{\Delta F_C M_{gas}} \quad (II.17)$$

Para pressões p suficientemente baixas, a solubilidade de um gás num polímero é directamente proporcional à pressão, como vimos pela Equação II.2.

De notar que S é o inverso da constante de Henry, H , visto que a equação da lei de Henry é definida por:

$$p = H C \quad (II.18)$$

A incerteza padrão dos valores de solubilidade calculados, δC , de acordo com a lei da propagação de erros é dada por:

$$\frac{\delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\delta \Delta F_S}{\Delta F_S}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta F_C}{\Delta F_C}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_m}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{\delta M_{gas}}{M_{gas}}\right)^2 + \left(\frac{\delta \rho_{pol}}{\rho_{pol}}\right)^2} \quad (II.19)$$

onde $\delta \Delta F_S$ é a incerteza na variação da frequência da quantidade de gás sorvido no polímero, $\delta \Delta F_C$ é a incerteza na variação da frequência da quantidade de polímero no cristal, δV_m é a incerteza no volume molar a STP, δM_{gas} é a incerteza da massa molecular do gás e $\delta \rho_{pol}$ é a incerteza na densidade do polímero. As incertezas δF_{Ref} e δF_{Med} são as incertezas nas medidas directas da frequência dos cristais de referência e de medida (revestido com polímero), respectivamente, e correspondem à resolução do frequencímetro utilizado, 0,1 Hz. A incerteza na variação da frequência da quantidade de gás sorvido no polímero é:

$$\delta \Delta F_S = \sqrt{2\delta F_{ref}^2 + 2\delta F_{med}^2} \quad (II.20)$$

A incerteza na variação da frequência da quantidade de polímero no cristal de quartzo é:

$$\delta\Delta F_C = \sqrt{2\delta F_{med}^2} \quad (\text{II.21})$$

Tendo em conta os dados das incertezas independentes apresentados na Tabela II.5, as incertezas padrão das solubilidades medidas são cerca de 0,1 %.

Por outro lado, a análise dos resultados obtidos com o sistema teste (CO₂ em poliestireno) indica que o desvio médio absoluto é igual a 2 %. Como uma avaliação de incertezas não deve ser apenas um mero cálculo matemático, devendo envolver o conhecimento detalhado de todo o aparelho e o conhecimento detalhado do procedimento experimental, estima-se que a incerteza do valor de solubilidade é de 2 %.

Tabela II.5: Incertezas independentes dos dados necessários ao cálculo da solubilidade.

Incerteza	Valor da incerteza
δF_{Ref}	0,1 Hz
δF_{Med}	0,1 Hz
δV_m	1 cm ³ mol ⁻¹
δM_{gas}	0,001 g mol ⁻¹
$\delta \rho_{\text{pol}}$	0,001 g cm ³

5 Microbalança de Cristais de Quartzo a Altas Pressões

No decurso deste trabalho foi ainda construída uma microbalança de cristais de quartzo para medir a solubilidade de gases a altas pressões em polímeros. Os princípios básicos subjacentes à MCQ já foram descritos no sub capítulo anterior para a MCQ a baixas pressões. A principal diferença reside no facto do equipamento ter sido construído para suportar pressões elevadas, sendo parte da linha em tubo de aço inoxidável 316 e em tubo de PEEK (Polietereetercetona) e a célula de solubilidade em aço inoxidável 316.

5.1 Construção

A MCQ foi construída para ser utilizada a pressões até 350 bar e na gama de temperaturas desde a temperatura ambiente até 343 K. A célula de solubilidade é de aço inoxidável 316, não magnético, e pode ser visualizada no esquema e na foto da Figura II.4. A célula, com um volume interno de 36,58 cm³, consiste numa autoclave cilíndrica com 5,18 cm de altura por 3,00 cm de diâmetro interno. O isolamento do exterior é feito na parte superior com um O'ring de *teflon*, devidamente pressionado por uma flange de aço inoxidável da parte inferior da tampa da célula. A tampa da célula é apertada de encontro à célula por intermédio de seis roscas aparafusadas. A temperatura do gás dentro da célula é monitorizada através de uma Pt100 ligada a dois fios. Esta resistência é colocada no interior de um tubo em aço inoxidável de 2 mm de diâmetro, o qual é encaixado na tampa da célula. Depois da célula fechada, este tubo situa-se a cerca de 1 cm do fundo da célula. A ligação entre o oscilador no exterior da célula de solubilidade e os cristais de quartzo no interior é realizada com a ajuda de quatro passa-fios de alta pressão. Os passa-fios estão construídos de modo a suportar altas pressões e estão isolados electricamente da célula segundo o método recomendado por Bridgman (1949). Assim, cada passa-fio tem vedantes no topo e na base, um O'ring de Viton e um vedante central em PVC para isolar o passa-fio da parte metálica da célula.

A célula de solubilidade foi colocada dentro de forno e ligada a uma linha de alta pressão segundo o esquema representado na Figura II.5 e nas fotos da Figura II.6. O forno utilizado permite controlar a temperatura a $\pm 0,1$ K. O transdutor de pressão, modelo 204

da Setra, mede a pressão do gás na célula de solubilidade com uma precisão de 0,05 bar. A calibração do transdutor foi certificado com padrões primários N.I.S.T. O valor da pressão pode ser lido no mostrador digital Datum 2000 da Setra de 5 dígitos.

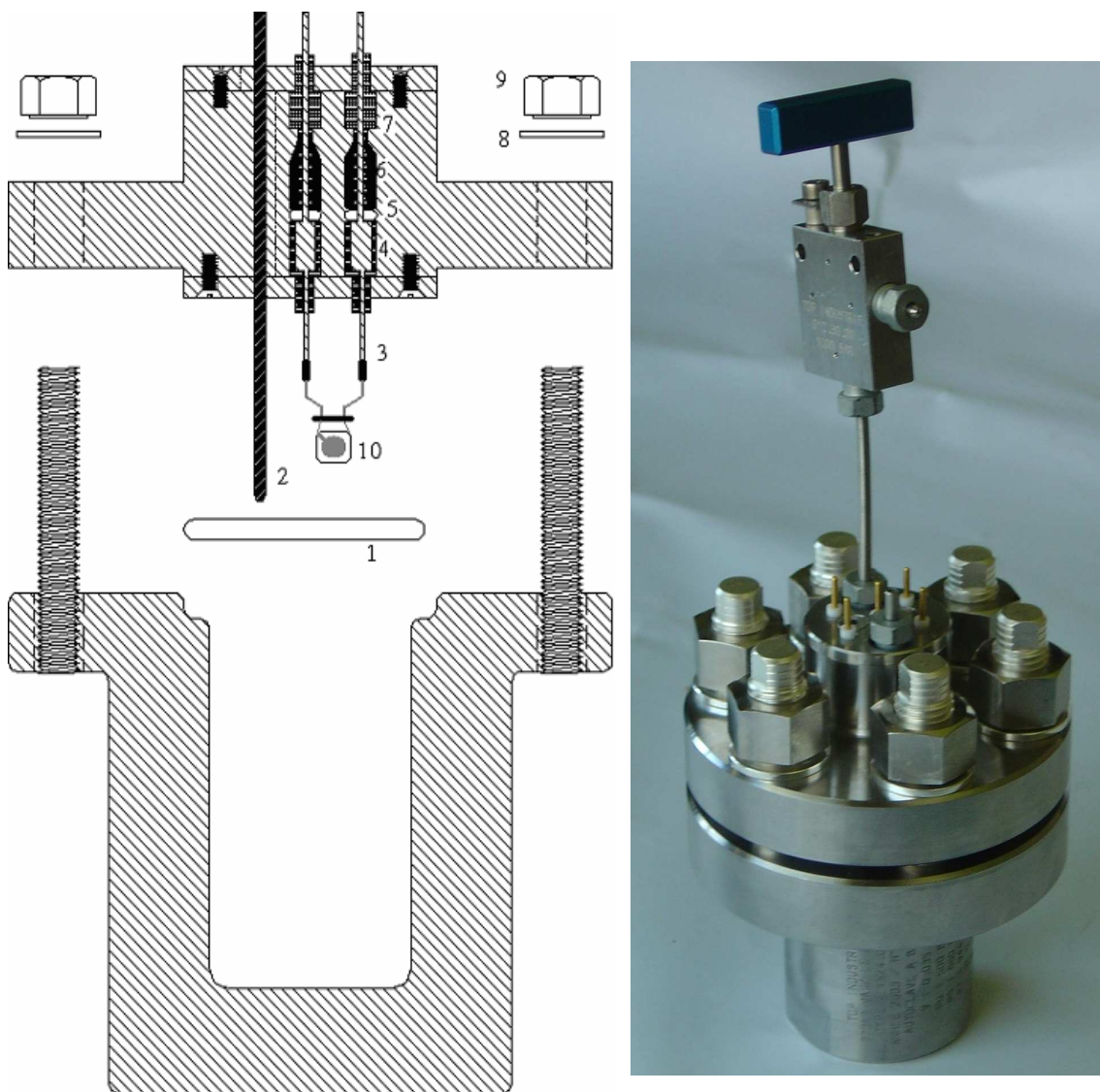


Figura II.4: Esquema do corte vertical e Foto da célula de solubilidade para altas pressões. 1 – O’ring de Teflon; 2 – tubo metálico para o sensor de temperatura Pt100; 3 – passa-fio; 4 – vedante inferior; 5 – O’ring de Viton; 6 – vedante central; 7 – vedante de Teflon superior; 8 – anilha; 9 – porca de rosca; 10 – cristal de quartzo.

A leitura da resistência do sensor de temperatura é efectuada com um multímetro 974A da Hewlett-Packard. As válvulas de alta pressão V1, V2 e V3, que permitem controlar o vácuo e a passagem do gás, são da Autoclave Engineers, EUA e as roscas com

os devidos cones são da Top Industrie, França. A função da válvula V3, modelo SW-2075, é controlar o vácuo do sistema a partir de uma bomba de vácuo RV3 da BOC Edwards capaz de atingir um vácuo de 0,08 mbar. A válvula V2, modelo SW-2075, controla a quantidade de gás que é injectada na célula de solubilidade. A válvula V3, modelo SW-2074, permite evacuar os gases da célula de solubilidade para a atmosfera. As tubagens entre a garrafa de gás e a válvula V3 são de aço inoxidável 316 e o tubo de alta pressão entre a válvula V3 e a célula de solubilidade é em PEEK, de forma a isolar electricamente a célula do exterior. Os osciladores dos cristais de quartzo são alimentados com uma fonte de alimentação de 5,0 V estabilizada e foram colocados no topo da cabeça da célula de solubilidade directamente ligados aos passa-fios. Os osciladores devem ser colocados o mais próximo possível dos cristais para diminuir as interferências. Os osciladores impõem o limite superior da temperatura de trabalho, uma vez que a sua temperatura de funcionamento máxima é 343 K. A leitura das frequências dos cristais de quartzo é monitorizada por um frequencímetro de 10 dígitos, 53131A da Agilent e o registo está assegurado pelo computador por meio de um cabo GPIB/USB 82357A da Agilent.

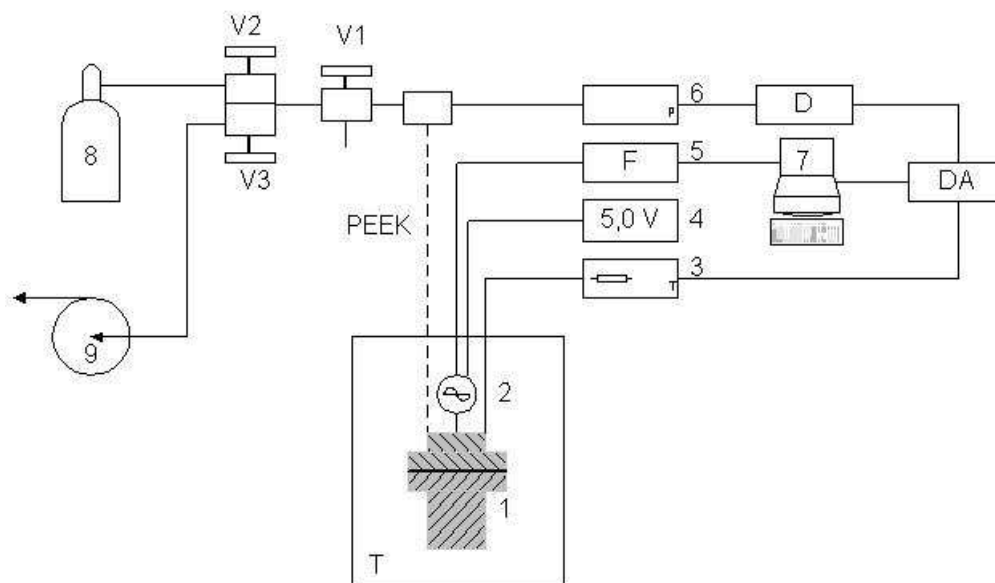


Figura II.5: Esquema da microbalança de cristais de quartzo para altas pressões. 1 – célula de solubilidade; 2 – oscilador duplo; 3 – multímetro; 4 – fonte de alimentação estabilizada; 5 – frequencímetro; 6 – transdutor de pressão; 7 – Computador pessoal; 8 – garrafa de dióxido de carbono; 9 – bomba de vácuo; D – mostrador digital para o transdutor de pressão; DA – aquisição de dados; PEEK – tubo de ligação em PEEK; V1, V2 e V3 são válvulas de alta pressão.

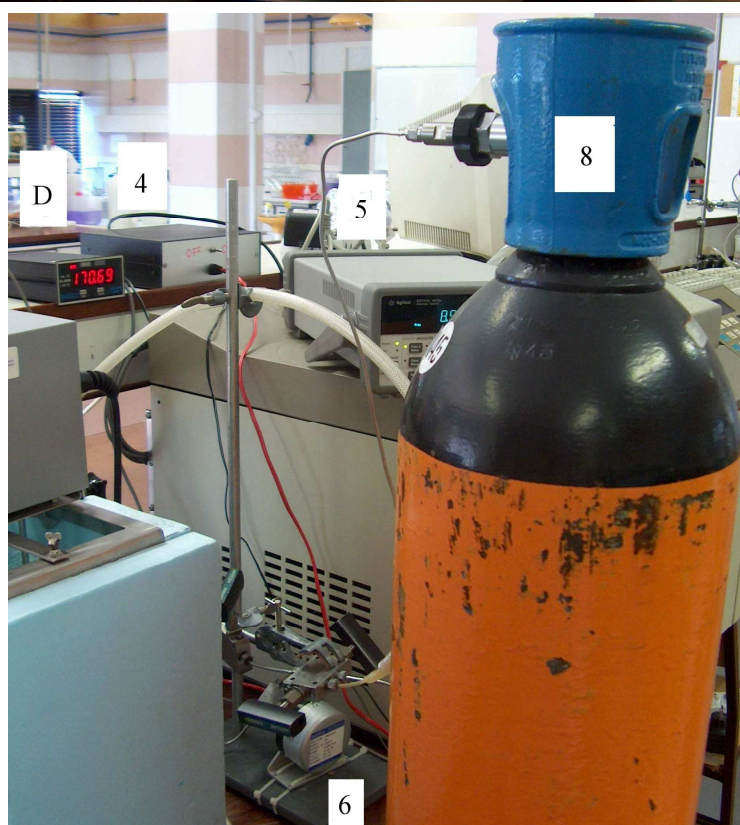
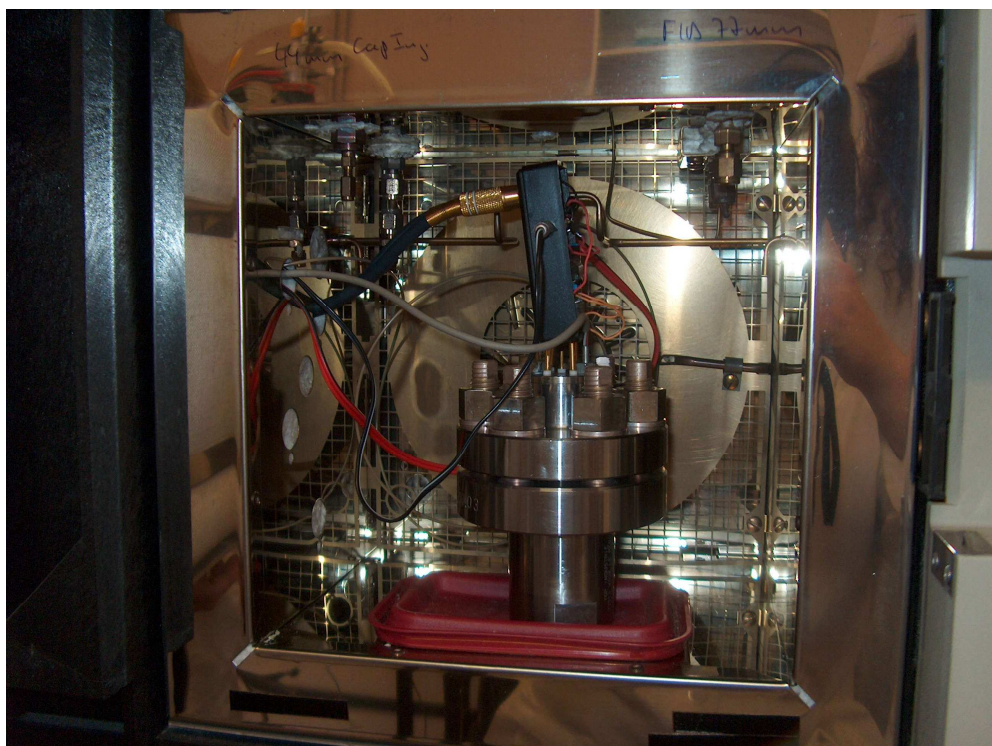


Figura II.6: Foto da célula de solubilidade de alta pressão no interior do banho de ar e foto geral da MCQ montada segundo esquema da Figura II.5.

5.2 Gases utilizados

A MCQ de altas pressões foi projectada para medir a solubilidade de gases em polímeros. Devido à perigosidade do manuseamento do oxigénio a altas pressões, este não foi utilizado na medição da sua solubilidade a altas pressões. O azoto não regista solubilidade relevante a altas pressões. Sendo assim a lista dos gases utilizados na MCQ de altas pressões fica composta apenas pelo dióxido de carbono. O dióxido de carbono foi adquirido na Air Liquide com uma pureza mínima de 99,999 % mol/mol. O azoto proveio da Air Liquide com uma pureza mínima de 99,995 % mol/mol.

5.3 Procedimento experimental

Os cristais de quartzo utilizados na MCQ de altas pressões foram submetidos ao tratamento de limpeza anteriormente descrito para a MCQ a baixas pressões e os filmes estudados foram também depositados segundo o protocolo previamente adoptado para a MCQ a baixas pressões. O cristal de quartzo revestido e o cristal de referência são montados nos passa-fios da célula de solubilidade e a cabeça da célula é fechada e apertada com as porcas de rosca. Durante a montagem dos cristais na célula é especialmente importante verificar se há algum contacto eléctrico entre os cristais e a célula. Caso tal se verifique é necessário desmontar os cristais, encontrar o problema do contacto eléctrico e solucioná-lo. Por vezes, a razão do contacto eléctrico era apenas humidade (humidade ou solventes) nos passa-fios. De forma a evitar o contacto eléctrico entre o fundo célula e a base do forno, foi construída uma plataforma plástica para suportar a célula de solubilidade.

O tubo em PEEK e o oscilador são montados na parte exterior da célula. Evacua-se todo o sistema fechando a válvula V1 (isolando a linha do exterior) e abrindo a válvula V2 e V3 durante cerca de 12 horas. Ao fim deste tempo, as frequências de ambos os cristais devem apresentar-se estáveis. Fechando a válvula V2 e V3 e abrindo a válvula da garrafa de gás enche-se a linha até à válvula V2 com gás, à mesma pressão da garrafa. Esta MCQ não tem uma célula de termostatização, tal como acontecia na MCQ de baixas pressões, mas tem cerca de 80 cm do tubo PEEK dentro do forno. A injeção de gás na célula é feita pela abertura da V2, lentamente para não fracturar o revestimento, controlando a pressão

na célula até se obter a pressão desejada. O controlo da pressão é efectuado de modo a alcançar os primeiros 3 bar em 1 minuto, depois cerca de 5 bar por minuto, até aos 20 bar absolutos continuando com um controlo de cerca de 10 a 20 bar por minuto. Assim que o gás entra na célula a frequência de ressonância de ambos os cristais começa a variar. Tal como já foi dito, o critério escolhido para se concluir a medida foi que a frequência do cristal revestido deveria variar menos de 1 Hz durante 10 minutos, sendo então considerado que foi atingido o equilíbrio gás-polímero. Para os sistemas estudados, este equilíbrio foi alcançado ao fim de 15 a 45 minutos. A solubilidade do gás no polímero é então calculada pela diferença entre as frequências dos cristais em vácuo e no equilíbrio à pressão e à temperatura de medida tal como na MCQ de baixas pressões.

6 Problemas práticos

Este pequeno sub-capítulo pretende enumerar alguns dos problemas práticos na utilização das MCQ como sensores de massa onde um filme rígido é utilizado. O ponto mais sensível desta técnica é o oscilador dos cristais de quartzo e a respectiva fonte de alimentação. O oscilador tem que ser alimentado com uma corrente contínua estabilizada de 5,0 V. Os picos de corrente e ruído eléctrico de outros aparelhos próximos à MCQ afectam significativamente os resultados. Na maior parte dos casos é possível determinar a presença de picos e de ruído eléctrico pois a frequência de ressonância dos cristais apresenta grandes oscilações ou aparecem mesmo picos na frequência. Os picos na frequência para valores mais elevados são normalmente rápidos, ao contrário dos picos de frequência para valores mais baixos, que podem durar horas ou mesmo dias. Quanto ao ruído eléctrico, não é possível eliminá-lo com filtros de corrente convencionais devido à sua larga gama de frequências. Quando estes problemas surgem durante uma medição é difícil determinar o ponto de equilíbrio pois a frequência não estabiliza, tendendo a descer infinitamente.

Outro ponto a ter em conta é a presença de campos eléctricos externos. Este aspecto constituiu um problema de difícil resolução essencialmente na MCQ de altas pressões devido ao facto de a célula de solubilidade ser de aço inoxidável. Tal como já foi referido, os cristais de quartzo são uma sanduíche de quartzo com um prato metálico em cada face

onde se aplica um campo eléctrico, ou seja, o aço inoxidável da célula de solubilidade de altas pressões intensifica o ruído eléctrico. A forma encontrada de minimizar estes problemas foi a utilização de um tubo em PEEK, para isolar a célula do exterior, de um isolante entre a base da célula e o forno e a utilização de um banho de ar, devido á baixa condutividade eléctrica do ar.

CAPÍTULO III

MODELOS DE SOLUBILIDADE

“I never think of the future – it comes soon enough”

Albert Einstein (1879-1955)

1 Introdução

A grande variedade de aplicações dos polímeros, desde no campo das tintas e revestimentos até às áreas das ciências médicas e biotecnologia, claramente indica a necessidade do conhecimento de uma enorme diversidade de propriedades de polímeros e suas misturas em gamas de pressão, temperatura e composição alargadas. Existem duas formas de se obterem estas propriedades: ou através de medição experimental exaustiva ou através da utilização de modelos que permitam estimar com razoável precisão as propriedades com interesse. No campo dos sistemas envolvendo polímeros, os modelos de carácter predictivo são ainda praticamente inexistentes ou os que existem apresentam erros elevados. Assim, reveste-se de especial importância a utilização de modelos que permitam correlacionar os dados experimentais medidos de forma a se puder compreender melhor os detalhes físicos que permitem construir modelos de previsão. Neste capítulo são apresentados alguns modelos termodinâmicos, que serão posteriormente utilizados para correlacionar os resultados experimentais de sorção de gases em polímeros vítreos obtidos com a microbalança de cristais de quartzo de baixas pressões e de altas pressões. O modelo de sorção de modo duplo (Barrer *et al.*, 1958; Michaels *et al.*, 1963) e a equação de Flory-Huggins (Flory, 1941; Huggins, 1941) foram os escolhidos por serem os modelos mais utilizados na literatura para este tipo de sistemas e que, para além da sua simplicidade,

correlacionam de forma quantitativa os sistemas em causa. Outros modelos utilizados na literatura consistem em modificações dos modelos atrás mencionados (McDowell (1998), Hernandez *et al.* (1992 e 1994), Seregin *et al.* (1996) Qian *et al.* (1991a e 1991b), Kamiya *et al.*, 1986 e Sato *et al.*, 2002) e ainda a equação de estado de Sanchez-Lacombe (Lacombe e Sanchez, 1976, Sanchez e Lacombe, 1976 e Sanchez e Lacombe, 1978), a equação de estado de Sanchez e Panayiotou (Sanchez e Panayiotou, 1994) sendo estes dois últimos especialmente utilizados a pressões moderadas ou elevadas. Por outro lado, existem vários métodos de contribuição de grupo (Equação de estado Group-contribution Lattice-Fluid (GCLF-eos), GC-Flory, Universal Functional Activity Coefficient Model-Free Volume (UNIFAC-FV), etc...) tal como alguns modelos moleculares (Self Associating Fluid Theory e modelos dela derivados) que podem ser utilizados para correlacionar e prever os resultados experimentais para equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e vapor/líquido-polímero. Existem tentativas por parte de alguns autores para determinar os parâmetros destes modelos para gases como, por exemplo, o dióxido de carbono (Hamed *et al.*, 2003). Os parâmetros de interacção são determinados a partir do ajuste a dados experimentais.

Paterson e Yampol'skii (1999) recolheram dados de sorção de gases numa grande variedade de polímeros vítreos medidos por centenas de autores que compilaram uma base de dados. O modelo utilizado na compilação foi o modelo de sorção de modo duplo.

2 Volume Livre

O volume livre é o volume que não está ocupado pelas moléculas, mas que lhes é acessível através do seu movimento. Por exemplo, a percentagem de volume livre em solventes é ligeiramente maior (40-50%) do que em polímeros (30-40%), exceptuando a água e o PDMS (poli(dimetilsiloxano)) (Elbro, 1992). A maior parte dos modelos não incluem este conceito de volume livre, pois existe alguma dificuldade em formular uma expressão matemática rigorosa do volume livre. Bondi (Bondi, 1968) escreveu que “every author defines the free-volume as what he wants it to mean”, indicando claramente essa dificuldade em termos matemáticos para descrever este fenómeno físico. A Figura III.1 mostra o comportamento do volume livre com a temperatura.

A equação mais simples e com maior sucesso para descrever o volume livre, FV , é dada pela seguinte expressão:

$$FV = V - V^* = V - V_w \quad (\text{III.1})$$

onde V é o volume total, V^* é o volume ocupado pelas moléculas, neste caso consideradas como esferas rígidas, e V_w é o volume de van der Waals (Bondi, 1968; Elbro, 1992). De acordo com esta equação, o volume livre é simplesmente o volume disponível para as moléculas, quando o seu próprio volume é subtraído ao volume total.

Outras sugestões, definições, têm surgido (Wilson, 1986; Kouskoumvekaki *et al.*, 2002) debatendo-se se o valor de V^* será ou não superior a V_w . Flory, propôs uma nova equação para volume livre:

$$FV = \left(V^{1/3} - V_w^{1/3} \right)^3 \quad (\text{III.2})$$

Esta equação foi mais tarde utilizada por diversos investigadores na modelação de equilíbrio de fases em sistemas poliméricos e em sistemas não-poliméricos assimétricos com resultados satisfatórios (Kontogeorgis, 1994; Coutinho, 1995; Polyzou, 1999).

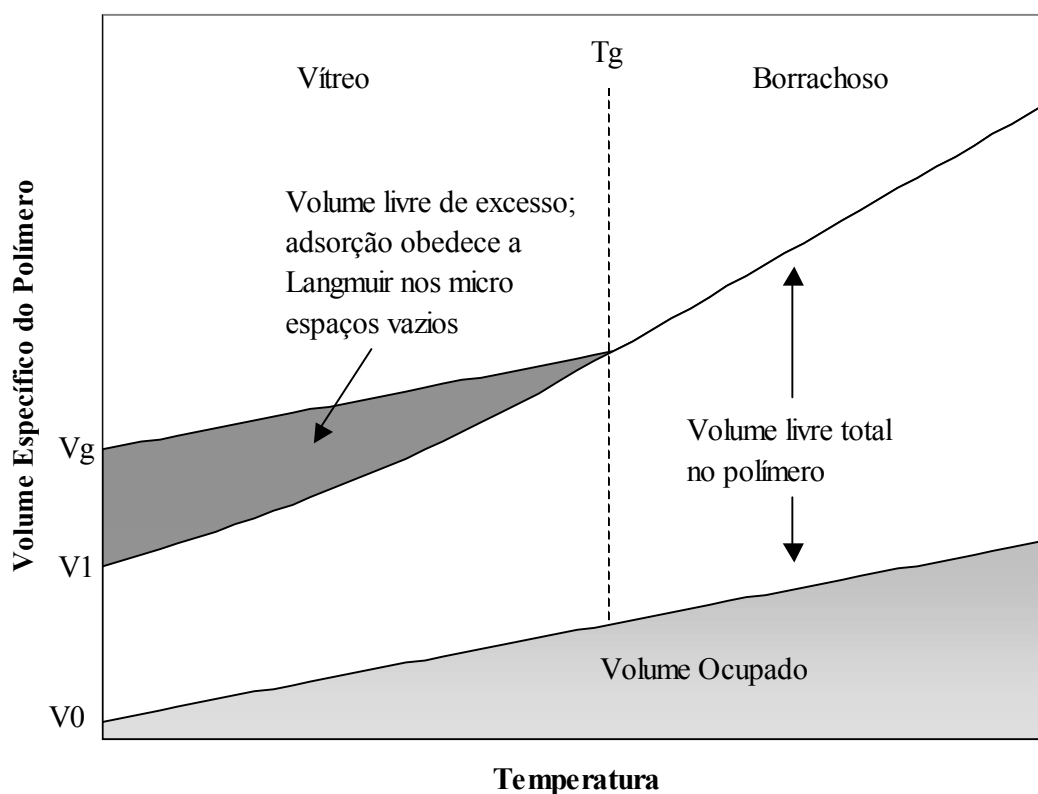


Figura III.1: Comportamento Volume-Temperatura de um polímero amorfo.

No caso concreto da sorção de gases em polímeros a acessibilidade das moléculas de sorbato ao volume livre depende do tamanho da molécula em causa, por exemplo lugares acessíveis a moléculas de dióxido de carbono podem não estar acessíveis a moléculas como propano ou maiores. Esta acessibilidade depende também da alteração da distribuição do volume livre do polímero, quer por mobilidade das macromoléculas de polímero quer pelo facto de o polímero poder, em determinadas condições, inchar.

Volume livre de excesso

O volume livre de excesso ou volume livre no polímero vítreo não relaxado, microcavidades, está representado pela zona sombreada na Figura III.1 (Paul, 1979). O volume livre de excesso reflecte a estrutura de um polímero vítreo amorfo que não está em equilíbrio e resulta do arrefecimento brusco do polímero no estado borrachoso para o estado vítreo.

3 Modelo de Sorção de Modo Duplo

As isotérmicas de sorção de gases em polímero no estado vítreo exibem geralmente uma forma côncava em relação ao eixo da pressão. Este comportamento é bem representado pelo modelo de sorção de modo duplo (MSMD) que se baseia em dois tipos de sorção: solubilidade do gás na matriz polimérica de acordo com a Lei de Henry e sorção do gás no volume livre de excesso do polímero de acordo com a isotérmica de Langmuir. A solubilidade segundo a Lei de Henry assume que o polímero se encontra num estado líquido hipotético, ao passo que a sorção do tipo de Langmuir ocorre na parte do polímero no estado sólido, num material poroso (Kanehashi e Nagai, 2005). A solubilidade de gases, C , em polímeros vítreos pode assim ser descrita pela soma da solubilidade da lei de Henry, C_D , e da solubilidade da isotérmica do tipo de Langmuir, C_H :

$$C = C_D + C_H \quad (\text{III.3})$$

onde se pode rescrever:

$$C = k_D p + C'_H \frac{bp}{1 + bp} \quad (\text{III.4})$$

k_D é o coeficiente da lei de Henry, b representa o parâmetro de afinidade das cavidades, o qual é a medida da afinidade das moléculas de soluto pelos sítios de Langmuir, C'_H é o parâmetro de capacidade, caracterizando a saturação das cavidades e p é a pressão do sistema. De notar que, embora C designe a solubilidade do gás, normalmente neste campo o termo sorção é utilizado, uma vez que de uma forma geral em termodinâmica solubilidade refere-se à solubilidade de acordo com a lei de Henry. Daqui para a frente, o termo sorção será utilizado para designar a quantidade total de gás no polímero, esteja ele dissolvido na matriz polimérica ou sorvido em microcavidades. O modelo MSMD tem vindo a ser largamente utilizado para modelar a sorção de gases em polímeros. Kanehashi e Nagai (2005) publicaram um artigo de revisão deste modelo e analisaram os resultados de vários sistemas gás-polímero. O parâmetro k_D representa o penetrante dissolvido na matriz polimérica em equilíbrio e b caracteriza a afinidade gás-polímero para cada sistema

em particular. C'_H é usado por alguns autores para medir a quantidade de volume livre de excesso no estado vítreo. Com o aumento da temperatura de transição vítrea, o volume livre de excesso na fase de não equilíbrio aumenta com a temperatura, Figura III.1.

O coeficiente de solubilidade pode ser calculado a partir do MSMD:

$$S = \frac{C}{p} = S_D + S_H = k_D + \frac{C'_H b}{1 + bp} \quad (\text{III.5})$$

onde S_D e S_H são a solubilidade de acordo com a Lei de Henry e a sorção do tipo de Langmuir, respectivamente. A Figura III.2 apresenta um esquema deste modelo.

Geralmente, a solubilidade é maior em polímeros vítreos do que em polímeros borrachosos. Este facto pode ser atribuído directamente à existência de um volume livre adicional, o volume livre de excesso, nos polímeros vítreos. Sendo assim, para temperaturas iguais e superiores à temperatura de transição vítrea, $C'_H b$ deverá ser nulo, prevalecendo apenas o termo respeitante à solubilidade de acordo com a Lei de Henry, k_D . Deste modo, para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea, a solubilidade deverá ser directamente proporcional à pressão:

$$C = k_D p \quad (\text{III.6})$$

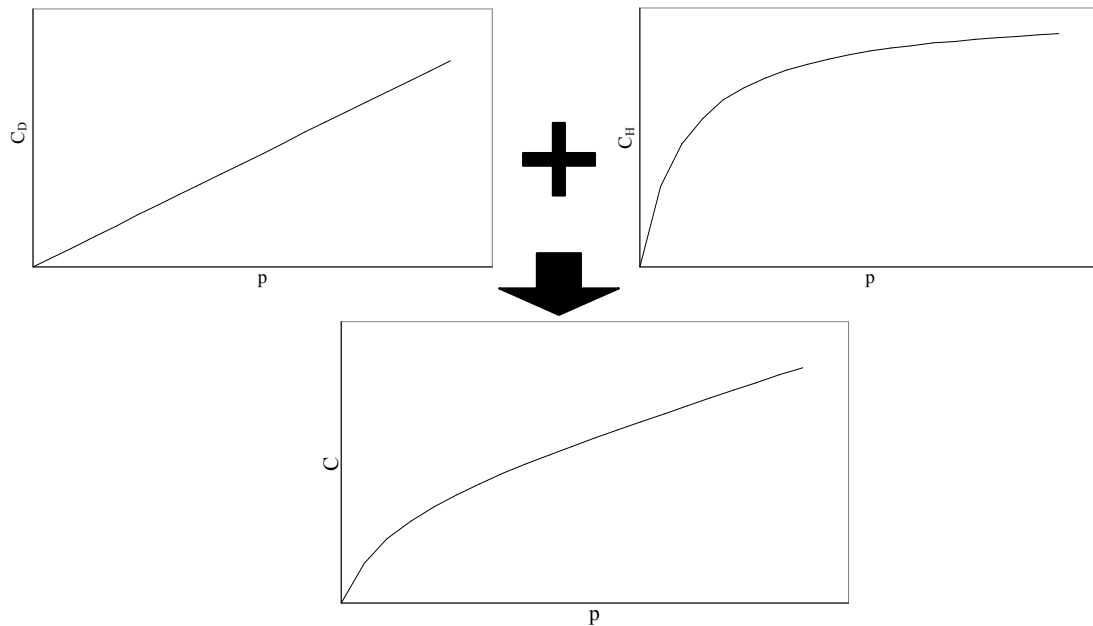


Figura III.2: Representação esquemática do modelo de sorção de modo duplo.

4 Modelo de Flory-Huggins

O modelo de Flory-Huggins consiste numa expressão famosa para os coeficientes de actividade, e de uma forma mais geral para a energia de Gibbs de mistura, proposta por Flory e Huggins, simultaneamente e trabalhando independentemente (Huggins, 1941; Flory, 1941). Este modelo considera que a contribuição principal para o coeficiente de actividade provem de efeitos entrópicos (diferenças no tamanho, forma e volume livre entre o polímero e o solvente) e não dos efeitos entálpicos (energéticos). A entropia de mistura é calculada pela teoria de rede (Lattice Fluid Theory) onde se contabiliza o número de possibilidades de distribuir o polímero e o solvente por uma rede, onde cada molécula ocupa um número de lugares proporcional ao seu volume molecular. A Figura III.3 representa uma distribuição das moléculas de polímero e das moléculas de solvente pela rede.

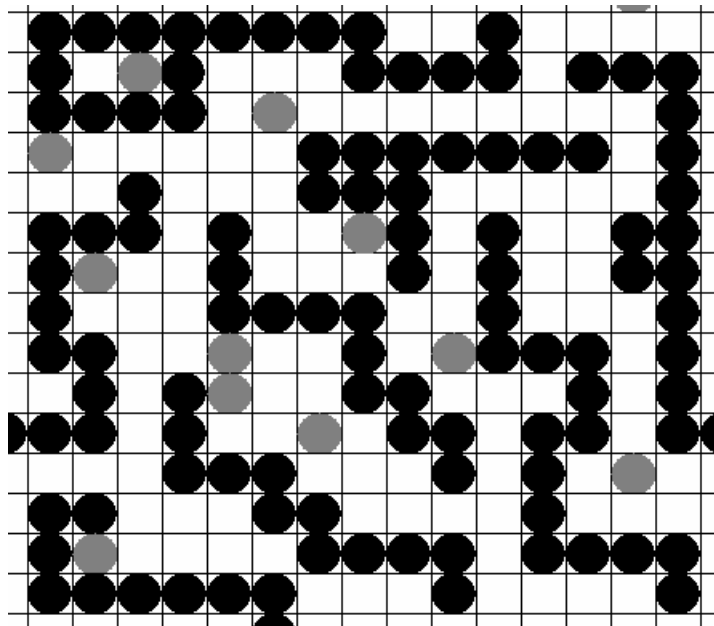


Figura III.3: Esquema simplificado da distribuição das moléculas de solvente e de polímero pela rede. As esferas cinza representam um volume de solvente e cada esfera negra representa um volume de polímero igual ao volume de solvente.

Por simplicidade não se utilizam volumes rígidos mas calcula-se directamente o volume das moléculas a partir dos volumes específicos, v_i ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Desta forma, a equação de Flory-Huggins pode escrever-se em termos de fracções volúmicas ϕ_i onde se assume que os volumes de excesso são nulos. A entalpia de mistura é calculada a partir do termo energético de van Laar com um parâmetro de interacção binário, χ_{12} , o qual é usado para providenciar uma correlação precisa dos dados experimentais.

$$\ln a_1 = \ln(\phi_1) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2 \quad (\text{III.7})$$

$$r = \frac{v_2 M_2}{v_1 M_1} \quad (\text{III.8})$$

$$\phi_1 = \frac{v_1 w_1}{v_1 w_1 + v_2 w_2} \quad \text{e} \quad \phi_2 = 1 - \phi_1 \quad (\text{III.9})$$

onde a_1 é a actividade do solvente, w_1 é a fracção mássica de solvente, w_2 é a fracção mássica de polímero, r é o número de segmentos na molécula de polímero (cada segmento tem o mesmo tamanho que uma molécula de solvente), M_1 é a massa molecular do solvente e M_2 é a massa molecular média do polímero. A temperaturas inferiores à temperatura crítica do solvente, o volume específico do solvente foi calculado à temperatura de trabalho; para temperaturas superiores, o volume específico foi calculado à temperatura crítica. Originalmente, χ_{12} é uma constante característica da interacção polímero-solvente. No entanto, a aplicação deste modelo a resultados experimentais indica que este parâmetro não é constante, sendo normalmente considerada a sua dependência com a temperatura e por vezes com a concentração.

No equilíbrio, a fugacidade do solvente na fase gasosa é igual à fugacidade do solvente na fase polimérica. Uma vez que a pressão de vapor dos polímeros é tão pequena, pode considerar-se desprezável, logo a fracção molar de solvente na fase gasosa é 1. Assim, a actividade do solvente, a_1 , no polímero é calculada por:

$$a_1 = \frac{p}{p^{sat}} \frac{\varphi_1}{\varphi_1^{sat} FP} \quad (\text{III.10})$$

onde p é a pressão do sistema, p^{sat} é a pressão de saturação à temperatura de medida, φ_1 é o coeficiente de fugacidade do solvente, φ_1^{sat} é o coeficiente de fugacidade do solvente nas condições de saturação e FP é o factor de Poynting que foi calculado por:

$$\ln(FP) = \frac{1}{RT} \int_{p^{sat}}^p V_1 dp \quad (\text{III.11})$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos ($83,1451 \text{ bar cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e V_1 é o volume molar dos gases considerados como gases perfeitos neste trabalho. Os coeficientes de fugacidade para os gases utilizados foram calculados a partir do programa DDMIX, NIST (Ely, 1990), que utiliza equações de estado do tipo Benedict-Web-Rubin modificado com 32 termos, específicas para cada fluído.

A altas pressões, a solubilidade pode apresentar um comportamento convexo relativamente ao eixo da pressão devido a plasticização ou outras modificações que possam ocorrer. Para correlacionar quantitativamente esses resultados experimentais, utilizaram-se dois modelos alternativos: modificação de Qian *et al.* do modelo de Flory-Huggins (1991a e 1991b) e modificação do MSMD quer pela substituição do termo da lei de Henry pela equação de Flory-Huggins quer pela substituição do termo de Langmuir por um termo de BET.

5 Outros Modelos de Sorção

5.1 Modificação de Qian ao Modelo de Flory-Huggins

De acordo com Qian *et al.* (1991a e 1991b), pode considerar-se que o parâmetro de interacção binário na equação de Flory-Huggins para além de depender da temperatura, depende também da concentração. Sendo assim:

$$\chi_{12} = \chi_{12}(T, \phi_2) \quad (\text{III.12})$$

Considerando que os dois efeitos podem ser separados, o parâmetro de interação binária é o produto de uma função da temperatura, $D(T)$, por uma função da concentração, $B(\phi_2)$:

$$\chi_{12}(T, \phi_2) = D(T)B(\phi_2) \quad (\text{III.13})$$

onde as formas propostas para as duas funções são:

$$B(\phi_2) = 1 + b_1\phi_2 + b_2\phi_2^2 \quad (\text{III.14})$$

$$D(T) = d_0 + \frac{d_1}{T} + d_2 \ln(T) \quad (\text{III.15})$$

b_i e d_i são coeficientes de ajuste ao sistema polímero-solvente em causa.

5.2 Modelo de Sorção de Modo Duplo Flory-Huggins/Langmuir

Uma vez que a equação de Flory-Huggins não tem em conta o volume livre de excesso, a sorção de gases em polímeros vítreos calculada através deste modelo apresenta desvios em relação aos valores experimentais. McDowell (1998) apresentou um modelo de sorção generalizado que é uma combinação dos modelos de Langmuir, C_H , e de Flory-Huggins, C_{FH} :

$$C = C_{FH} + C_H \quad (\text{III.16})$$

A solubilidade é calculada pelo ajuste de três parâmetros, o parâmetro de interação de Flory-Huggins, χ_{12} , o parâmetro de capacidade, C'_H e o parâmetro de afinidade do soluto pelas cavidades, b . A solubilidade é calculada através do modelo de Flory-Huggins, C_{FH} , a partir de:

$$C_{FH} = \frac{w_1}{1 - w_1} \frac{\rho_{pol.} V_m}{M_g} \quad (III.17)$$

onde w_1 é a fracção mássica calculada através da Equação III.9. A sorção é calculada através do modelo de Langmuir, C_H , é dada por:

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (III.18)$$

A Figura III.4 apresenta um esquema representativo deste modelo.

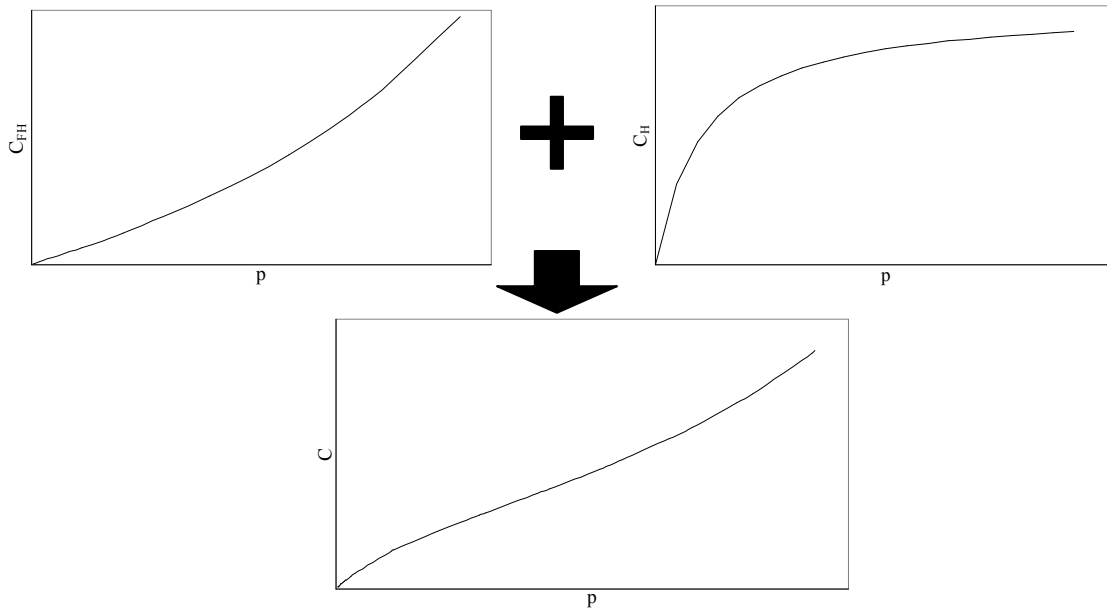


Figura III.4: Representação esquemática do modelo de sorção de modo duplo Flory-Huggins/Langmuir

A isotérmica deste modelo de sorção apresenta uma forma côncava em relação ao eixo da pressão a baixas pressões e está associada à sorção de gás numa fase fora de equilíbrio, isto é no volume livre de excesso do polímero. A pressões mais elevadas, a curva da sorção é convexa em relação ao eixo da pressão devido ao inchamento ou plasticização do polímero.

5.3 Modelo de GAB

O Modelo de Sorção de Modo Duplo tem algumas limitações para descrever misturas gás-polímero cuja sorção tenha um comportamento do *tipo II* de BET (Brunauer-Emmett-Teller), relacionado com o aparecimento de multicamadas de sorbato. Guggenheim (1966), Anderson (1946) e Boer (1953) propuseram um novo modelo, modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), onde a forma da isotérmica de BET é utilizada. A solubilidade, C , segundo o modelo de GAB é descrita por:

$$C = \frac{C_m A k' a}{(1 - k' a)(1 + (A - 1)k' a)} \quad (\text{III.19})$$

onde C_m é a sorção correspondente à monocamada da mistura, A e k' são constantes dependentes da temperatura e a é a actividade do sorbato. k' e A podem ser calculados por:

$$k' = k'_0 \exp\left(\frac{H_L - H_n}{RT}\right), \quad k' < 1 \quad (\text{III.20})$$

$$A = A_0 \exp\left(\frac{H_m - H_n}{RT}\right) \quad (\text{III.21})$$

onde k'_0 e A_0 são factores pré-exponenciais, H_L é a entalpia de condensação do vapor puro, H_m e H_n é a entalpia de sorção de monocamada e multicamada (n camadas) do vapor, respectivamente. O parâmetro A mede a diferença dos potenciais químicos entre as moléculas de sorbato na monocamada e na multicamada, enquanto que k' mede a diferença entre as moléculas na multicamada e no líquido puro.

Segundo o modelo de GAB, a sorção de um gás ou vapor em polímero vítreo é semelhante ao modelo de sorção de modo duplo para actividades pequenas, mas para actividades superiores o termo da sorção apresenta ainda algum peso e obtêm-se uma isotérmica com a concavidade virada para cima em relação ao eixo da pressão ou actividade, tal como representado no esquema da Figura III.5. Assim, este modelo pode ser descrito através da soma de dois termos, C_1 e C_2 :

$$C = C_1 + C_2 = \frac{C_m kp}{1 - kp} + \frac{C_m (A - 1)kp}{1 + (A - 1)kp} \quad (\text{III.22})$$

onde $k = k'/p_0$ quando a actividade a é p/p_0 , p é a pressão do sistema e p_0 é a pressão de saturação do sorbato. C_1 corresponde à quantidade de moléculas de sorbato localizadas na matriz do polímero vítreo e C_2 corresponde à quantidade de moléculas de sorbato que se localizam nas micro-cavidades. Para conhecer a relação entre a quantidade de sorbato presente nas micro-cavidades determina-se:

$$\% \mu_{void} = \frac{C_2}{C} = \frac{(A - 1)(1 - k' a)}{A}. \quad (\text{III.23})$$

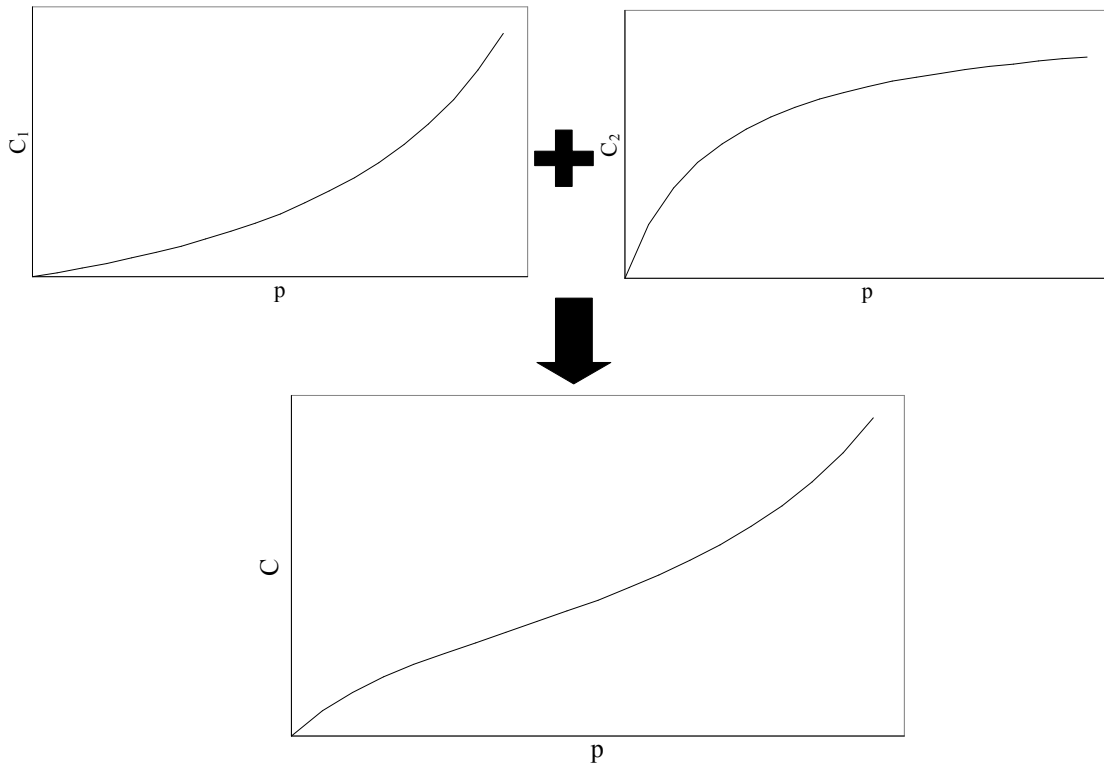


Figura III.5: Representação esquemática do modelo de GAB.

A forma da isotérmica obtida pelo modelo de GAB tem muitas semelhanças com o modelo de sorção de modo duplo Flory-Huggins/Langmuir tal como se pode verificar pelas Figura III.4 e Figura III.5. A Equação III.22 tem também muitas semelhanças com o modelo de sorção de modo duplo original (Equação III.4) onde a principal diferença reside

no primeiro termo em que o valor de k' representa o desvio à linearidade dando origem a uma curvatura virada para cima em relação ao eixo da pressão e aumenta com a afinidade entre o sorbato e polímero. Timmermann (1989) demonstrou que para k' menor ou igual a 1, recupera-se a equação de BET. O valor de A , por sua vez, mede a tendência de sorção na região das micro-cavidades em relação à matriz e deverá ser inferior a 1 para polímeros vítreos. Para temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea o valor de $A=1$ e $C_m \neq 0$.

Embora este modelo tenha surgido em 1946, raramente foi utilizado para correlacionar a sorção da água em polímero sintéticos ou naturais. Tem, no entanto, sido utilizado com bastante sucesso na área de tecnologia alimentar, para descrever a actividade da água em alimentos (Bizot, 1983; Van den Berg, 1985; Tsami *et al.*, 1990; Jonquière e Fane, 1998; Timmermann *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2003; Timmermann, 2003).

CAPÍTULO IV

CO₂ EM POLIESTIRENO

“A theory is something nobody believes, except the person who made it. An experiment is something everybody believes, except the person who made it.”
Albert Einstein (1879-1955)

1 Introdução

A construção de um novo aparelho de medida implica necessariamente o seu teste de modo a validar os resultados originais que vão posteriormente ser medidos. O sistema teste ou de referência deve ser um sistema bem caracterizado, isto é, deve existir um número elevado de resultados experimentais disponíveis e concordantes na literatura, se possível de diversos autores utilizando diferentes métodos. Por outro lado, este sistema deve também ser semelhante ao sistema em estudo, de forma a testar o equipamento em condições experimentais semelhantes àquelas em que ele vai posteriormente ser utilizado.

Assim, foi necessário encontrar um sistema gás-polímero de referência para testar as microbalanças de cristal de quartzo de baixas pressões e de altas pressões construídas. O sistema de gás-polímero escolhido foi o dióxido de carbono e Poliestireno (PS). Existe uma vasta informação na literatura com dados de sorção e de permeabilidade de dióxido de carbono em PS para pressões até 1 bar (Paterson e Yampol'skii, 1999) e para altas pressões

(Hilic *et al.*, 2000; Miura *et al.*, 1998; Sato *et al.*, 1996; Sato *et al.*, 1999), é fácil de encontrar no mercado, economicamente acessível e não apresenta perigos no seu manuseamento. Neste trabalho, este sistema foi estudado na MCQ de baixas pressões e na MCQ de altas pressões. Na MCQ de baixas pressões o estudo foi realizado a 303,15 e 313,19 K até 0,983 bar e na MCQ de altas pressões o estudo foi realizado a 307,5 e 337,8 K até 50,89 bar.

2 Caracterização do PS

O monómero do PS, o estireno, tem uma ligação dupla carbono-carbono onde um anel benzénico e três hidrogénios estão ligados. O estireno e a unidade monomérica do PS estão representados na Figura IV.1.

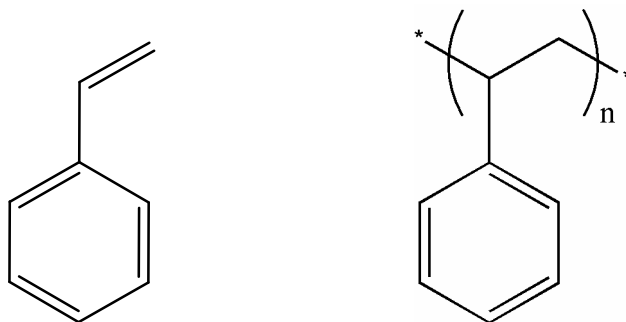


Figura IV.1: Estireno e a unidade monomérica do PS.

Neste trabalho foram utilizados o poliestireno atáctico e monodisperso comprado à PolyScience e o poliestireno atáctico e polidisperso cedido gratuitamente pela Mapril, representante em Portugal da Atofina. Na Tabela IV.1 apresentam-se as principais características dos dois poliestirenos utilizados neste trabalho. A utilização de dois poliestirenos com características diferentes deve-se ao facto das referências bibliográficas para as baixas pressões e para as altas pressões utilizarem PS diferentes. Para altas pressões, as referências bibliográficas utilizaram o poliestireno da Atofina, com uma polidispersidade de 2,7 e para baixas pressões utilizaram poliestireno monodisperso.

Uma vez que a T_g do PS da Polyscience não é conhecida, e este dado é importante para o tratamento térmico do filme, ela foi medida experimentalmente por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

Tabela IV.1: Principais características dos fabricantes dos poliestirenos utilizados.

Propriedades	Unidades	PolyScience, Inc., Espanha	Atofina, Portugal
Nome			Lacqrene Cristal 1450 N
T_g	K	376,2*	378
Densidade	g cm ⁻³	1,0474	1,05
M_w	D	197 000	190 000
Polidispersidade		1,05	2,7

* valor medido nesta tese por DSC.

Determinação da Temperatura de Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea do poliestireno da PolyScience foi determinada por DSC com um instrumento de análise térmica DSC-50/DTA-50 da Shimadzu. Os testes foram executados com dois varrimentos por cada amostra a 2 K.min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a 473 K. A calibração foi executada a 2 K.min⁻¹ com os padrões de In e Pb. Os dois varrimentos foram executados a 2 K.min⁻¹ para uma maior precisão das temperaturas em análise. O primeiro varrimento serviu para libertar o polímero de tensões estruturais, seguido de um arrefecimento rápido e constante. O segundo varrimento foi utilizado para calcular o valor de T_g . A análise térmica do poliestireno da PolyScience é apresentada na Figura IV.2, verificando-se, pelo tratamento dos dados do 2º varrimento, que a T_g é 376,2 K. Tal como se previa, uma vez que o poliestireno utilizado é atáctico, não se verificou qualquer cristalização.

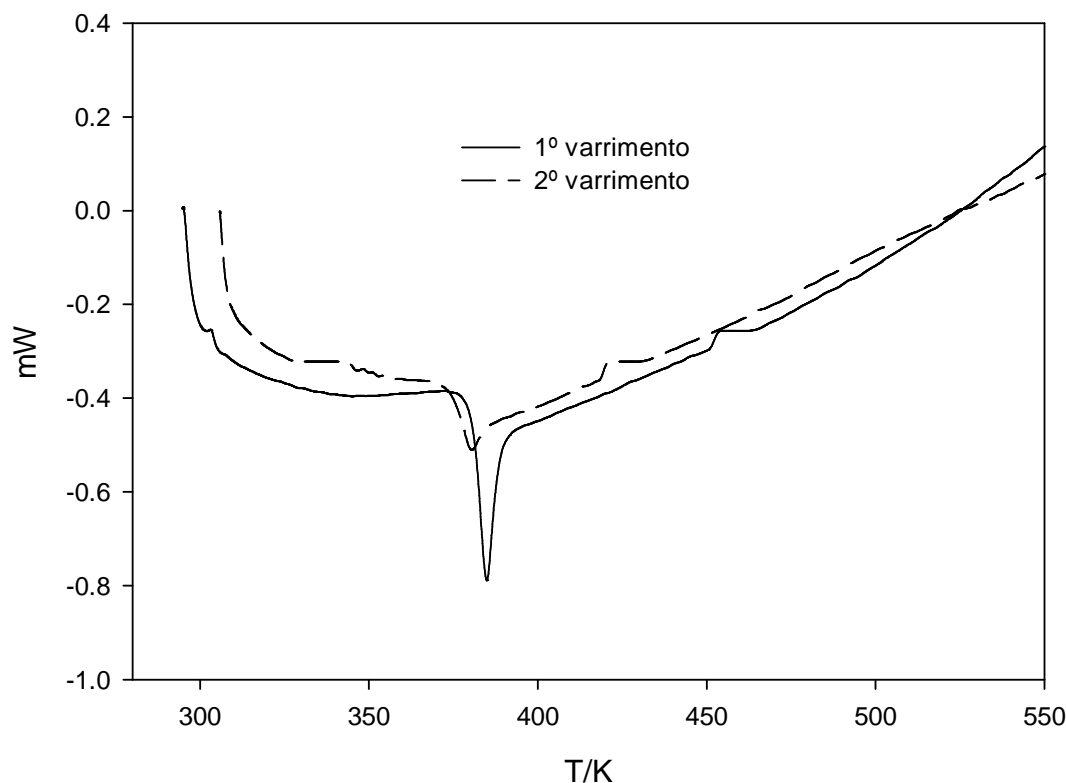


Figura IV.2: Análise térmica do poliestireno monodisperso da PolyScience.

3 Solubilidade de CO₂ em PS

MCQ a baixas pressões

O cristal de 9 MHz com eléctrodos de ouro de 3 mm de diâmetro, proveniente da Euroquartz, Inglaterra, foi revestido de acordo com o procedimento descrito na parte experimental do capítulo II e sofreu um tratamento térmico por recozimento a 378 K, ficando no final com $\Delta F_C = -29\,101$ Hz o que corresponde a um filme de 0,22 mg de poliestireno, segundo a Equação II.12. O cristal assim revestido foi introduzido na célula de solubilidade da MCQ de baixas pressões e determinou-se a sorção de dióxido de carbono em PS, da forma descrita anteriormente no capítulo II. As duas isotérmicas obtidas para o dióxido de carbono em poliestireno atáctico e a comparação com Sada *et al.* (1987) e Carfagna *et al.* (1986) (ambos utilizaram o método de decaimento de pressão) estão

representados na Figura IV.3 e na Tabela D.1. O desvio médio absoluto, AAD (Equação IV.1) dos resultados experimentais a 303 K comparados com os resultados experimentais de Sada *et al.* (1987) é de 1,5 % e a 313 K comparados com os resultados experimentais de Carfagna *et al.* (1986) é de 3,1 %.

$$AAD\% = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{lit}}}{C_{\text{lit}}} \right| \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

onde n é o número de pontos experimentais, C_{exp} é a solubilidade medida e C_{lit} é a solubilidade apresentada na literatura correlacionada pelo modelo de sorção de modo duplo.

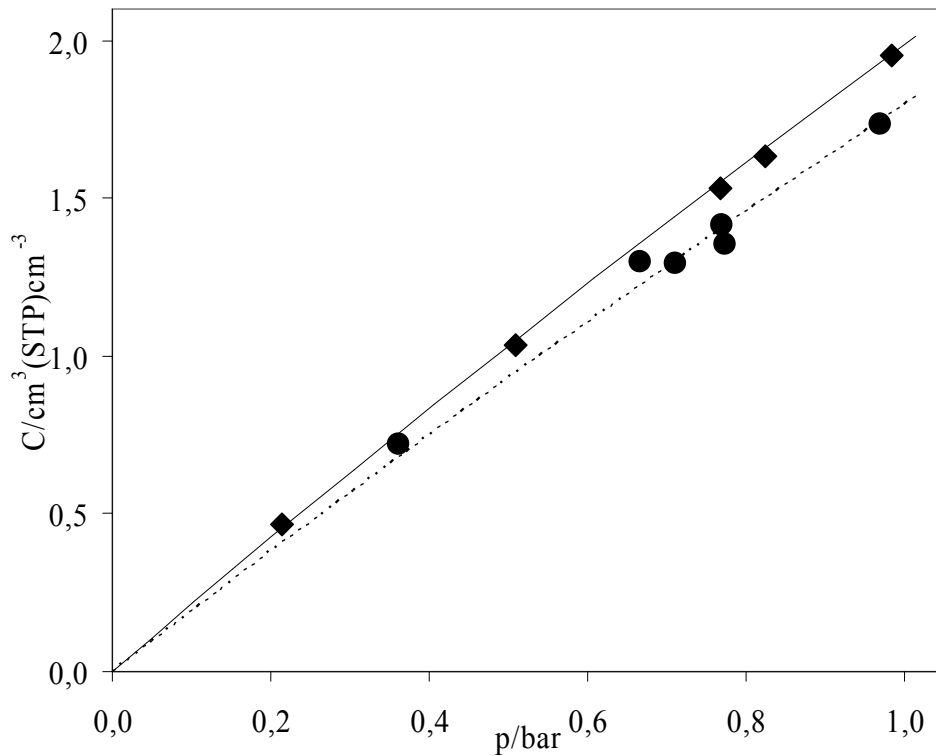


Figura IV.3: Sorção do dióxido de carbono em poliestireno monodisperso: (◆) resultados experimentais obtidos neste trabalho a 303,15 K e (●) a 313,19 K; (—) 303,15 K por Sada *et al.* (1987); (----) 313,15 K por Carfagna *et al.* (1986).

MCQ a altas pressões

Para a medição da sorção do CO₂ em PS a altas pressões foi preparado um cristal de quartzo de 9 MHz com eléctrodos de ouro de 5 mm de diâmetro proveniente da International Crystal Manufacturing Co, Inc (ICM) dos EUA. O revestimento é de poliestireno polidisperso proveniente da Mapril, Portugal e foi depositado de acordo com o procedimento descrito na parte experimental do capítulo II, tendo sofrido um tratamento térmico por recozimento, como foi descrito no capítulo II, a 378 K. A variação de frequência obtida no final do tratamento térmico foi de $\Delta F_C = -44\,041,5$ Hz o que corresponde a ter cerca de 0,94 mg de poliestireno de acordo com a Equação II.12. As duas isotérmicas medidas, 307,5 e 337,8 K, estão representadas na Figura IV.4, juntamente com a comparação com valores experimentais de solubilidade obtidos por outros autores. Os valores da sorção medidos estão apresentados no Apêndice D na Tabela D.2 e os desvios médios absolutos em relação aos resultados da literatura estão apresentados na Tabela IV.2, assim como algumas propriedades do PS utilizado na literatura.

O polímero utilizado neste trabalho experimental, Atofina, Laquerene 1450N, foi o utilizado por Hilic *et al.*, 2001 e tal como se pode verificar a concordância é excelente, tendo em conta que estão a ser utilizadas técnicas diferentes de medição da sorção.

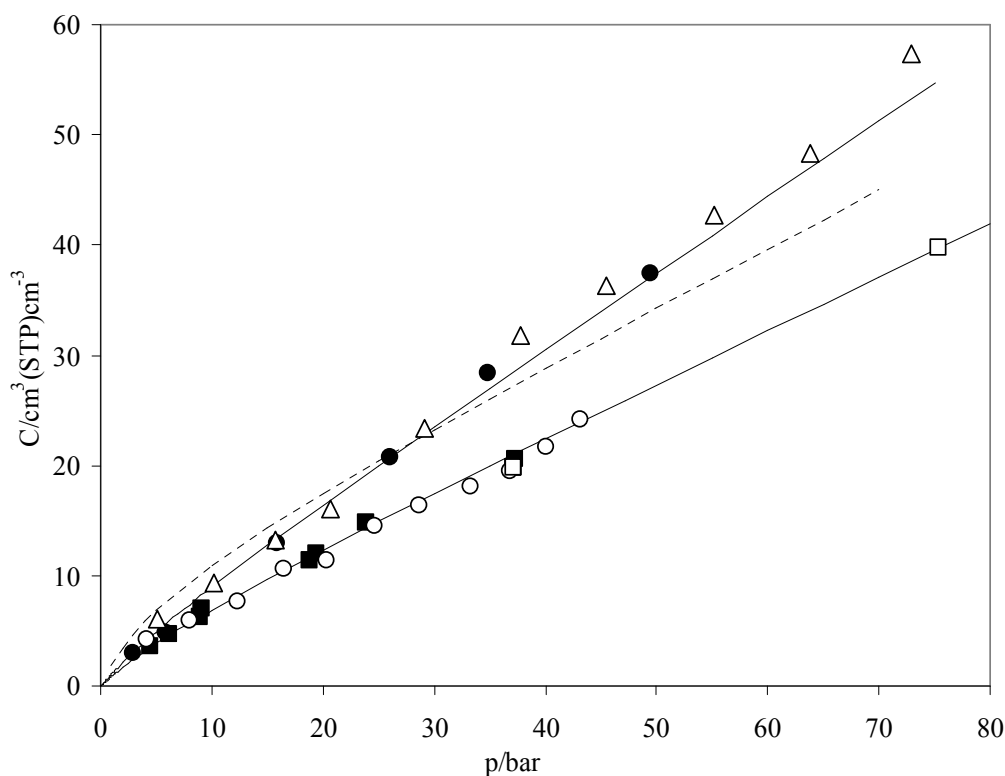


Figura IV.4: Sorção do dióxido de carbono a altas pressões em poliestireno da Atofina: resultados experimentais obtidos neste trabalho a (●) 307,5 K e a (■) 337,8 K; Wissinger e Paulaitis, 1987 a (△) 308 K e a (○) 338,20 K; (---) Paterson e Yampol'skii, 1999 a 308 K; (□) Hilic *et al.*, 2001 a 338,22 K; (—) modelo de sorção de duplo modo a 307,5 e a 337,8 K, ajustados aos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Tabela IV.2: Desvios médios absolutos entre os resultados experimentais da sorção de dióxido de carbono em poliestireno e os valores da literatura.

	Toi e Paul, 1982	Wissinger e Paulaitis, 1987	Raymond e Paul, 1990	Hilic <i>et al.</i> , 2001
M_w	850 000	250 000		190 000
ρ/gcm⁻³			1,052	
Polidispersidade	<1,06			2,7
Método Experimental	MDP	MG	MDP	MFV
T/K		AAD %		
308	17	6,2	9,1	
338		4,6		2,1

MG – Método gravimétrico; MDP – Método de decaimento da pressão; MFV – Método de decaimento de pressão com sensor de força de um fio vibrante.

4 Conclusões

Os resultados de sorção obtidos para o sistema teste dióxido de carbono em poliestireno, indicam que este é um método adequado para medir solubilidade de gases em polímeros, na gama de temperaturas e pressões em causa, isto é, entre 283 e 323K e pressões até 50 bar. Obteve-se uma precisão de 2 % e de 5 % para a MCQ de baixas e de altas pressões construídas no decurso deste trabalho, respectivamente.

A MCQ mostra ser um método preciso, exacto, reproduzível e rápido para o estudo de solubilidade de gases em polímeros. De salientar ainda que nas condições utilizadas neste trabalho os pressupostos da equação de Sauerbrey são válidos, o que proporciona a capacidade de determinar variações de massa a partir de variações de frequência.

CAPÍTULO V

ÁCIDO POLILÁCTICO

*“Our Goal
is to change the world
by not changing it at all.”
Cargill-Dow LLC*

1 Resumo

Neste capítulo serão apresentados os resultados de sorção de gases atmosféricos (azoto, dióxido de carbono, oxigénio e vapor de água) e etileno em Ácido Poliláctico (PLA). Na região de baixas pressões foram medidas 4 isotérmicas para cada gás, à temperatura de 283, 293, 303 e 313 K e as pressões até 1,2 bar. Na região de altas pressões foram medidas 3 isotérmicas para dióxido de carbono em PLA a 303, 313 e 323 K e a pressões até 50 bar. Para compreender melhor os factores que afectam a sorção, foram realizados estudos de sorção a baixas pressões com 2 tratamentos térmicos distintos e a altas pressões com 3 tratamentos térmicos.

Serão ainda apresentados resultados da solubilidade de d-limoneno em PLA a 303,15 K medidas com uma microbalança de sorção.

2 Caracterização do PLA

Na seguinte Tabela V.1 estão apresentadas algumas das principais características do PLA utilizado neste trabalho em função da quantidade de lactídeo LL e DD presente no polímero.

Tabela V.1: Principais características dos PLA usados neste trabalho
(Lechermeier *et al.*, 2001).

Propriedades	Unidades	PLA 80:20	PLA 96:4	PLA 98:2
LL	%	80	96	98
DD	%	20	4	2
DL	%	0	0	0
Tg	K	324,6	330,2	332,7
Densidade	g cm ⁻³	1,2639 ¹		
Mw	Da	102 800	98 980	87 131
Polidispersidade		1,46		

¹ valor medido a 293,2 K, densidade(T)=1,2835e^{-0,0007701*T/°C}.

Foram ainda realizadas análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análises termogravimétricas (TGA) do PLA que permitem obter informação relevante sobre as propriedades térmicas do polímero como por exemplo, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão, percentagem de cristalização e temperatura de decomposição térmica. Utilizou-se também a análise por raios-X para confirmar a percentagem de cristalites existentes no polímeros e estudar a morfologia destas cristalites. A microscopia electrónica de varrimento e a microscopia de força atómica em *tapping mode* permitem caracterizar a superfície do filme, podendo ser obtida informação sobre possíveis fracturas do filme e rugosidade.

3 Calorimetria Diferencial de Varrimento e Análise Termogravimétrica

A análise de DSC foi realizada com o instrumento de análise térmica DSC-50/DTA-50 da Shimadzu e foi executada com dois varrimentos por cada amostra a 2 Kmin^{-1} desde a temperatura ambiente até 473 K e arrefecimento a 10 Kmin^{-1} . A calibração do instrumento foi executada à velocidade de varrimento de 2 Kmin^{-1} com os padrões de In e Pb sob uma atmosfera de azoto. Os varrimentos foram executados a 2 Kmin^{-1} para uma maior precisão das temperaturas em análise. Com o primeiro varrimento libertou-se o polímero de tensões estruturais e obtiveram-se valores que permitem calcular a percentagem de cristalização, após o que se efectuou um arrefecimento rápido e constante. O segundo varrimento permitiu calcular o valor de temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e de cristalização. Para calcular a percentagem de cristalização a partir dos resultados de uma análise térmica é necessário determinar a entalpia de cristalização, H_c , a partir da área do pico exotérmico e a entalpia de fusão, H_m , a partir da área do pico endotérmico. Com a diferença entre a quantidade de energia libertada na cristalização por grama de polímero e a quantidade de energia consumida na fusão dos cristais por grama de polímero, calcula-se a quantidade de polímero na fase cristalina antes de aquecer a amostra a temperaturas superiores à T_g . Para calcular a percentagem de cristalização é necessário conhecer a entalpia de cristalização do polímero, isto é a energia necessária para se obter um polímero 100% cristalino. A energia de cristalização para L-PLA 100% cristalino, $\Delta H_{100\%}^{\text{id}}$, é de $93,6 \text{ J.g}^{-1}$ (Lechermeier *et al.*, 2001). Assim, a percentagem de cristalização pode ser calcular por:

$$\% \text{ cris.} = \frac{H_m - H_c}{\Delta H_{100\%}^{\text{id}}} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

A TGA do PLA foi realizada com o detector TGA-50 para termogravimetria entre a temperatura ambiente e 773 K a 5 Kmin^{-1} sob atmosfera de azoto com um fluxo de 20 ml.min^{-1} . Os resultados da TGA dos três filmes utilizados com diferentes proporções de isómeros L:D estão representadas na Figura V.1. O PLA 80:20 é o que apresenta uma

temperatura de decomposição mais baixa, 525 K, seguido pelo PLA 96:4, 570 K, e finalmente o PLA 98:2, 574 K. Destes resultados pode-se concluir que o isómero L permite estabilizar termicamente a estrutura polimérica. Verificou-se que a degradação ocorre de forma imediata e completa, sem reacções intermediárias.

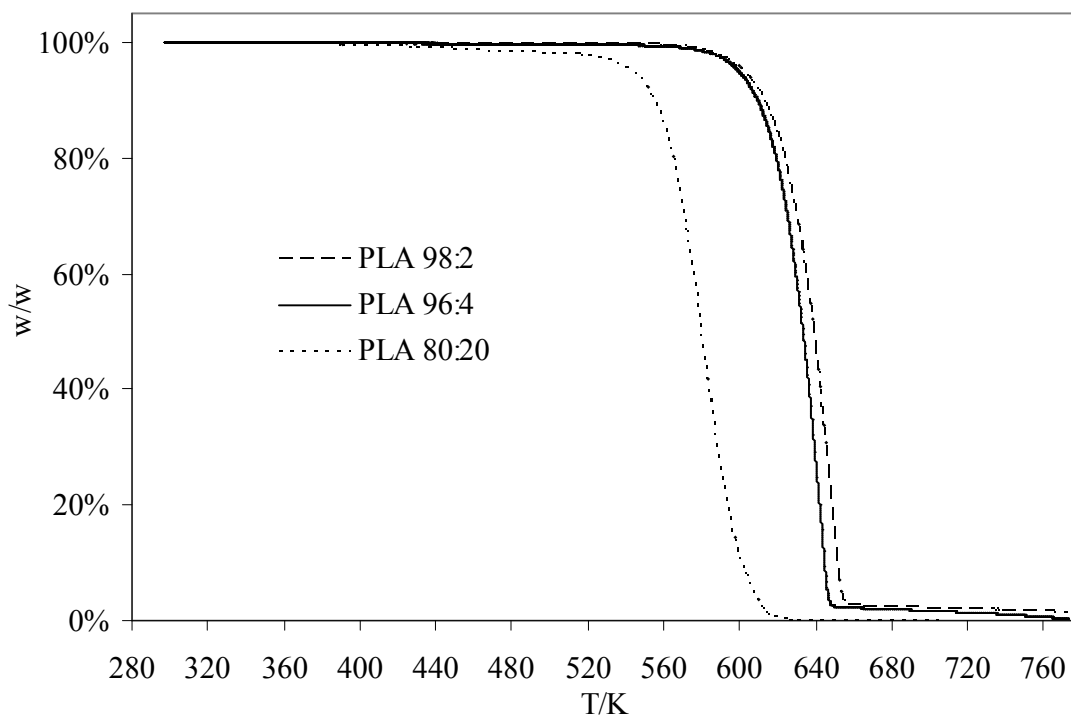


Figura V.1: Análise termogravimétrica do PLA 98:2, 96:4 e 80:20.

A Figura V.2 apresenta o resultado da análise térmica efectuada ao PLA 98:2 sem qualquer tratamento térmico. O 1º varrimento não apresenta qualquer cristalização, fundindo os cristais existentes a partir de 423 K. O 2º varrimento já apresenta uma cristalização a partir de 357 K e um valor de T_g de 329,4 K. O pico endotérmico correspondente à fusão dos cristais, apresenta um pequeno ombro exotérmico entre 422 e 429 K, que pode ser atribuído a uma fracção de cristalites menores e menos perfeitas. Este duplo pico de fusão para o PLA foi também descrito por Queiroz (2000), tendo sido desprezada a sua existência, pois a esta temperatura o padrão de difracção de raios-X permaneceu inalterado.

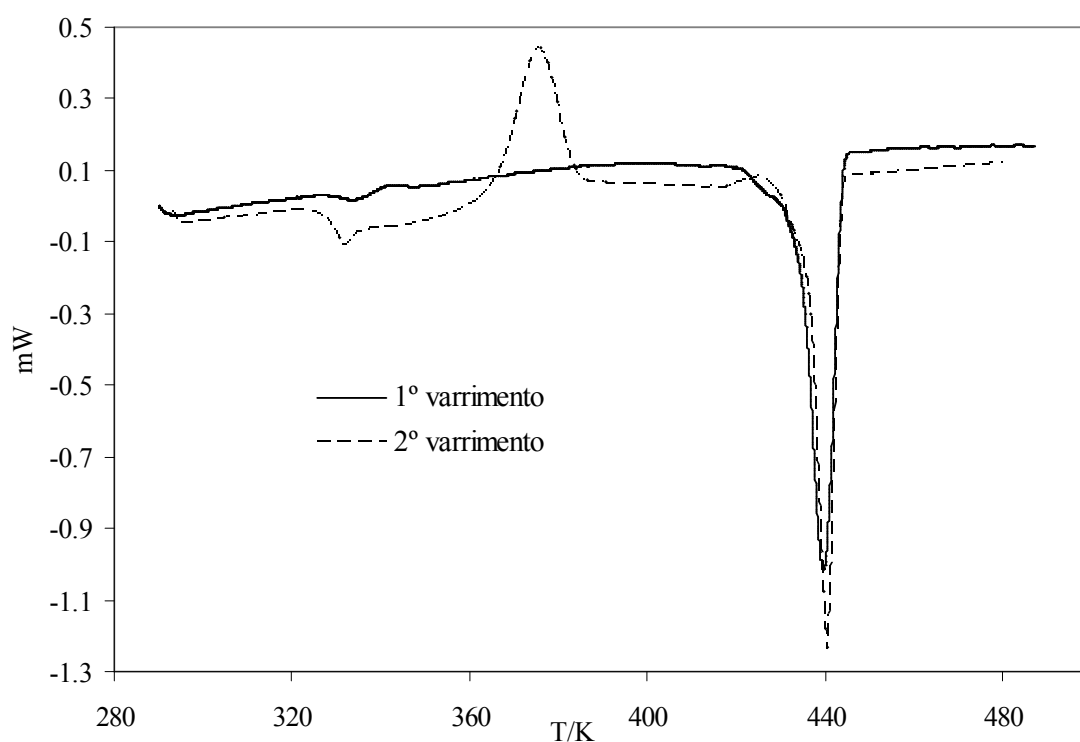


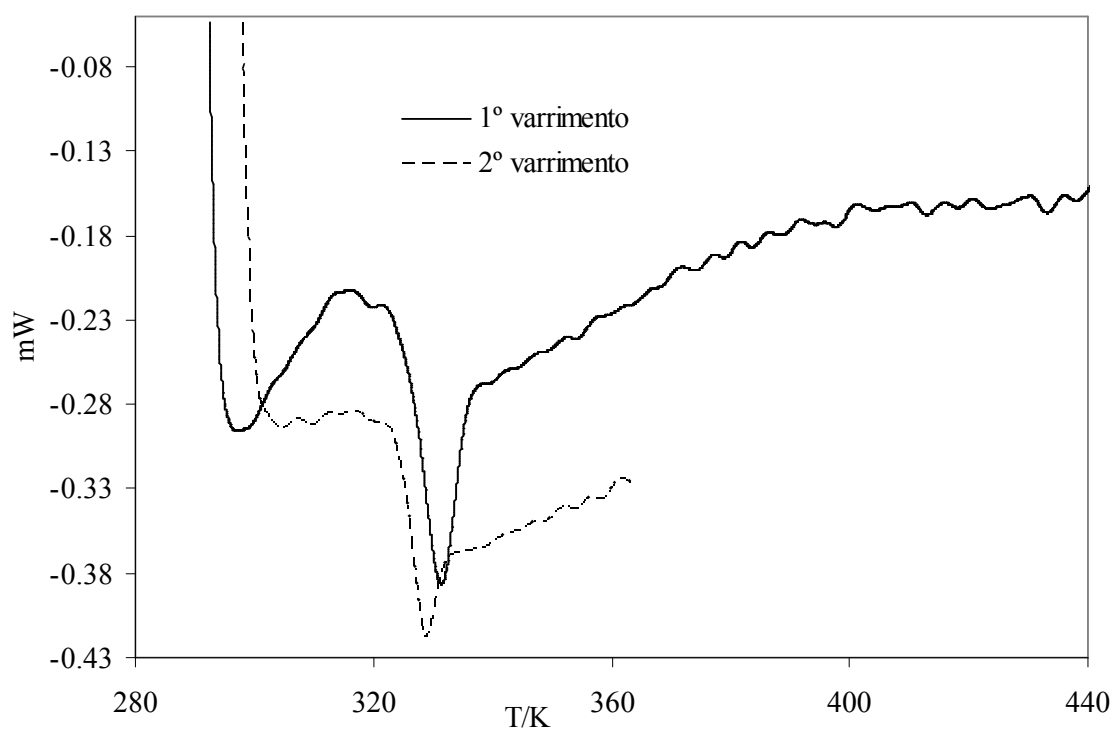
Figura V.2: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 sem tratamento térmico.

A Figura V.3 apresenta as curvas de análise térmica do PLA 80:20 sem qualquer tratamento térmico. Como se pode verificar não existe qualquer cristalização. O primeiro varrimento não permite determinar com clareza a temperatura de transição vítrea. O segundo varrimento permitiu determinar o valor de T_g a 325,3 K.

Os resultados obtidos para PLA 98:2 e PLA 80:20 sem qualquer tratamento térmico estão apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2: Resultados da análise térmica do PLA 98:2 e PLA 80:20 utilizado.

Designação	Var.	T _g K	T _c K	T _m K	%cris.
PLA 98:2					
Sem tratamento	1º	-	-	439,6	46
	2º	329,4	375,4	440,4	16
PLA 80:20					
Sem tratamento	1º	326,1	-	-	0
	2º	325,3	-	-	0

**Figura V.3:** 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 80:20 sem qualquer tratamento.

O efeito do tratamento térmico dos filmes poliméricos nas suas propriedades térmicas, morfológicas e mecânica tem sido descrito na literatura com algum detalhe (Zhou *et al.*, 1993; Tsuji e Ikada, 1995; Zhang *et al.*, 2003, 2004a, 2004b). Na maioria dos casos 3 protocolos térmicos são escolhidos (recozimento, fusão seguida ou não de recozimento e

fusão seguida de arrefecimento rápido seguida ou não de recozimento) e o efeito do tratamento térmico nas propriedades térmicas, na percentagem de cristalinidade e nas propriedades mecânicas é estudado. Neste trabalho pretende-se ir mais longe e correlacionar o tratamento térmico do PLA com a sorção de gases e vapores. Desta forma, e tendo em conta os resultados obtidos para ambos os filmes de PLA 80:20 e 98:2 sem tratamento térmico, foram escolhidos três protocolos de tratamento térmico a submeter os filmes de PLA 98:2 e PLA 80:20 onde posteriormente se irá estudar a sorção de gases. Os tratamentos térmicos são os seguintes:

- Recozido: aquecimento desde a temperatura ambiente até temperatura superior à T_g (348 K) durante 2 dias, 1 dia à temperatura ambiente e mais um dia a 348 K;
- Fundido e arrefecido lentamente: aquecimento desde a temperatura ambiente até temperatura superior à temperatura de fusão (523 K no caso do PLA 98:2 ou 493 K, no caso do PLA 80:20), a 2 Kmin^{-1} , seguida de um arrefecimento até à temperatura ambiente a 10 Kmin^{-1} ;
- Fundido e arrefecido rapidamente: aquecimento desde a temperatura ambiente até temperatura superior à temperatura de fusão (523 K no caso do PLA 98:2 ou 493 K, no caso do PLA 80:20), a 2 Kmin^{-1} , seguida de um arrefecimento rápido para 259 K, por colocação num congelador de frigorífico;

O recozimento contém um processo cíclico pois verificou-se por microscopia electrónica que este tratamento produz filmes com uma superfície mais regular e com menos fracturas. Um filme uniforme é essencial para aplicação em MCQ pois a sensibilidade do cristal varia radialmente. A temperatura de 523 K foi escolhida com base na temperatura de fusão e na temperatura inicial da decomposição do PLA 80:20 (525 K). No caso do PLA 80:20 optou-se por utilizar apenas uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão. Como o PLA 80:20 não apresenta cristalites o objectivo é apenas verificar se a T_g varia com o tratamento térmico. No Apêndice E encontram-se as curvas das análises térmicas do PLA 98:2 com os 3 tratamentos térmicos e do PLA 80:20 recozido. Neste último caso, uma vez que o polímero não apresenta cristalização, e se verificou que o tratamento térmico não influencia as propriedades térmicas, apenas se

caracterizou um dos tratamentos térmicos, assumindo que os outros indicariam resultados semelhantes. As curvas de DSC do PLA 98:2 com os 3 tratamentos térmicos apresentam pequenos picos exotérmicos, ombros, semelhantes aos obtidos para PLA 98:2 sem qualquer tratamento térmico.

Na Tabela V.3 estão apresentadas as temperaturas de transição vítrea, temperaturas de cristalização, entalpias de cristalização, temperaturas de fusão, entalpias de fusão e as percentagens de cristalização para o PLA 98:2 e PLA 80:20.

Tabela V.3: Resultados da análise térmica do PLA e comparação com a bibliografia (Auras *et al.*, 2004).

Designação	Var.	T _g K	T _c K	T _m K	%cris.
PLA 98:2					
Sem tratamento	1º	-	-	439,6	46
	2º	329,4	375,4	440,4	16
Recozimento	1º	-	-	438,9	19
	2º	328,3	370,7	439,4	8
Fundido e arrefecido lentamente	1º	328,8	366,8	439,5	10
	2º	326,0	372,3	439,5	8
Fundido e arrefecido bruscamente	1º	327,9	373,7	439,3	5
	2º	329,2	374,8	439,4	5
Auras <i>et al.</i> , 2004		344,6		436,6	40
PLA 80:20					
Sem tratamento	1º	326,1	-	-	0
	2º	325,3	-	-	0
Recozimento	1º	-	-	-	0
	2º	323,5	-	-	0

4 Difracção de Raios-X

A análise de difracção de raios-X foi realizada num difratometro automático da Philips, modelo X'Pert. Os parâmetros de análise foram: 2θ de 6 a 33° , passos de $0,05^\circ$, tempo de aquisição de 3 s por passo, feixe com um comprimento de onda de $1,5405600 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$), ânodo de Cu e as medidas foram realizadas sob um ângulo rasante ($< 5^\circ$). O método do ângulo de incidência rasante foi escolhido por caracterizar o fino filme polimérico e salientar os picos de cristalinidade do filme polimérico. Desta maneira a radiação penetra pouco no substrato (eléctrodo do cristal de quartzo (Ag) e no próprio cristal de quartzo) e assim o fino filme polimérico exibe maiores intensidades relativas em relação aos picos do substrato, como se pode observar pela Figura V.4.

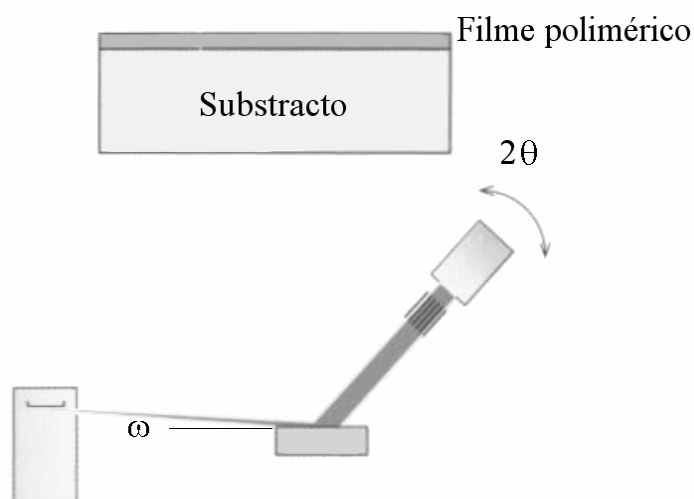


Figura V.4: Esquema do método utilizado em raios X, ângulo rasante da radiação de incidência.

As amostras dos filmes de PLA 80:20 e 98:2 foram preparadas em cristais de quartzo com eléctrodos de prata de 8,867 MHz da HEC, USA, similares aos cristais utilizados nas medições da sorção dos gases. O difratograma do PLA 98:2 recozido está representado na Figura F.1, Apêndice F. Para ângulos de incidência superiores a 30° deixa-se de verificar o efeito do filme polimérico.

Os difractogramas obtidos para as amostras dos filmes PLA 98:2 com os 3 tratamentos térmicos anteriormente descritos e para as amostras dos filmes de PLA 80:20

recozido e fundido são apresentados no Apêndice F. O difratograma do PLA 98:2 recozido apresenta dois picos a 16,6° e a 18,9° resultantes de cristalização, enquanto que o do PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente apresenta apenas um pico a 16,6° e o do PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente não apresenta qualquer pico. Tal como era de esperar, ambos os filmes de PLA 80:20 sujeitos a tratamentos térmicos diferentes não apresentam picos nos seus difratogramas, indicando a ausência de cristalites. A partir da área dos picos é possível determinar a percentagem de PLA cristalizado, X_C %:

$$X_C \% = \frac{A_C}{A_A + A_C} \times 100 \quad (\text{V.2})$$

onde A_C é a área dos picos que corresponde à fase cristalina e A_A é a área correspondente a polímero na fase amorfa. Os resultados de difracção de raios X para os diferentes polímeros de PLA com diferentes conteúdos de L:D e diferentes tratamentos térmicos estão resumidos na Tabela V.4.

Tabela V.4: Resultados das análises de difracção de raios X para o PLA 98:2 e 80:20 com diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento Térmico	Picos	%cris.
PLA 98:2		
Recozimento	16,6° e 18,9°	20
Fundido e arrefecido lentamente	16,6°	10
Fundido e arrefecido bruscamente	-	-
PLA 80:20		
Recozimento	-	-
Fundido e arrefecido bruscamente	-	-

Por comparação desta tabela com a Tabela V.3 podemos verificar que os resultados obtidos através do DSC se confirmam por Raios-X, sendo a percentagem de cristalinidade maior no PLA 98:2 recozido, seguido do PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente e por

fim do PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente. Uma vez que existe uma pequena diferença no valor da percentagem de cristalinidade entre um método e outro considerou-se que no PLA 98:2 recozido existe 20% de cristalinidade, no PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente existe 10% de cristalinidade e no PLA 98:20 fundido e arrefecido bruscamente existe 5% de cristalinidade.

5 Microscopia Electrónica de Varrimento e M. Força Atómica (SEM e AFM)

Para compreender melhor o efeito do tratamento térmico no revestimento polimérico, foi utilizada microscopia electrónica de varrimento (SEM), realizada num S-4100 da Hitachi, e microscopia de força atómica (AFM) realizada num microscópio de multimodos com o nanoscópio IIIA da Digital Instruments em *tapping mode*.

As amostras para SEM foram preparadas por colocação de uma gota de uma solução de 0,5 (m/v) % de PLA em diclorometano numa lamela de vidro (2 x 2 cm). Cada lamela de vidro com amostra foi colada num suporte para SEM com cola de carbono e uma camada de carbono foi depositada sobre esta. Da Figura V.5 à Figura V.7 apresentam-se as imagens de SEM de PLA 98:2 sujeito a diferentes períodos de recozimento, 0 h, 48 h e 109 h, respectivamente, a 348 K numa estufa ventilada. A Figura V.8 mostra uma imagem de SEM onde o filme polimérico sofreu um tratamento térmico diferente, um recozimento cíclico, 38 h a 348 K, 105 h à temperatura ambiente e mais 24 h a 348 K. Esta última figura revela claramente um filme mais uniforme, sem facturas. Embora o tempo de recozimento do caso das 109 h a 348 K (Figura V.7) seja superior à soma do tempo de recozimento cíclico 38h+24h=62h (Figura V.8), este último apresenta uma superfície mais regular com menos fracturas. Sendo assim, o método cíclico de recozimento foi o seleccionado para este trabalho.

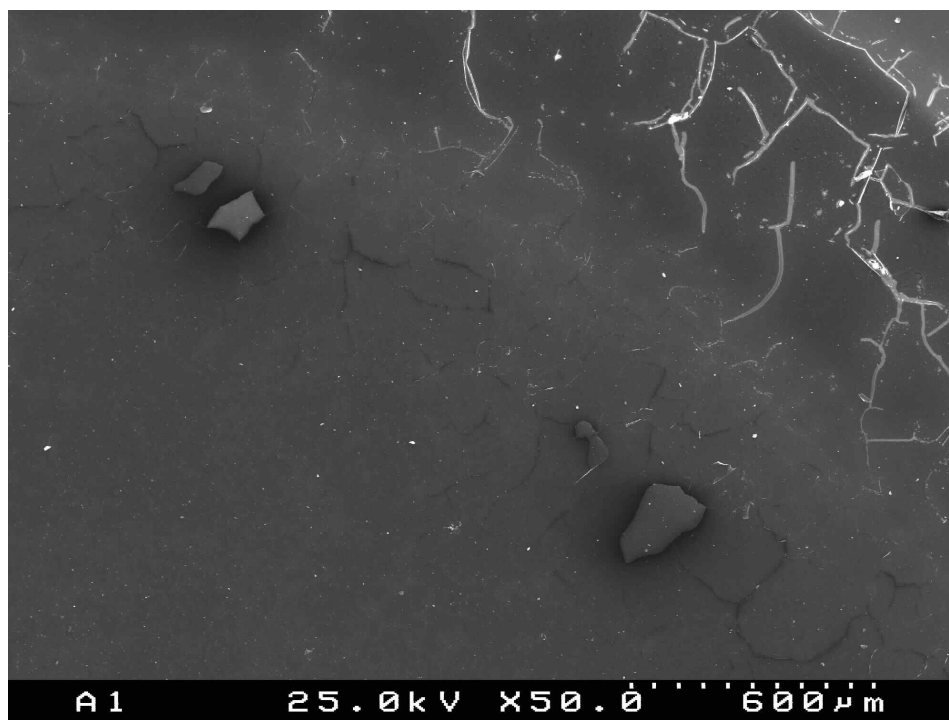


Figura V.5: Imagem de SEM do PLA 98:2 sem tratamento térmico.

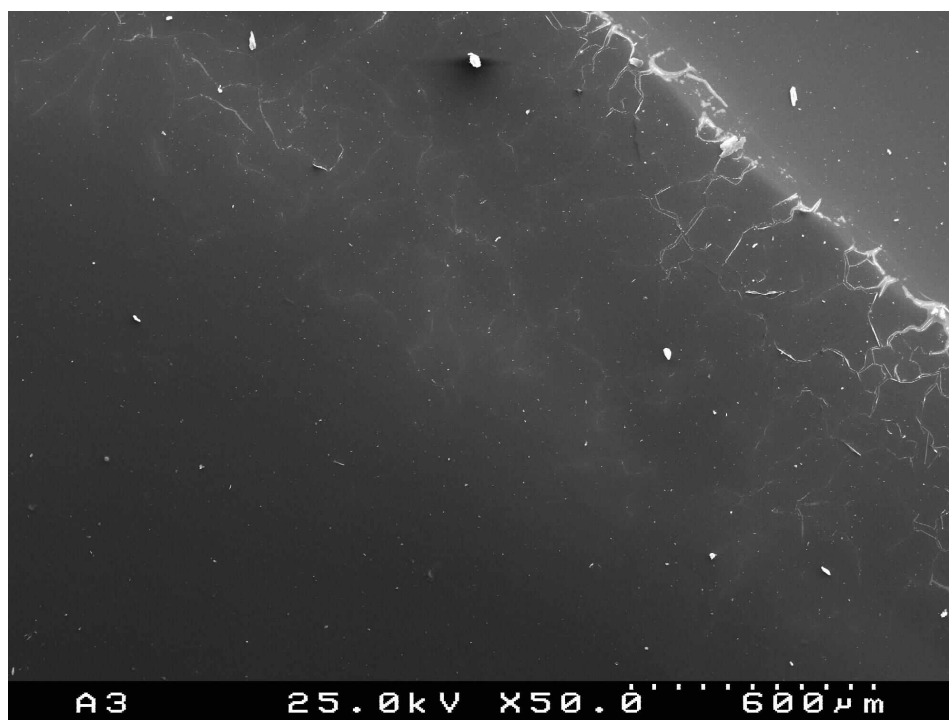


Figura V.6: Imagem de SEM do PLA 98:2 com 48 horas a 348 K.

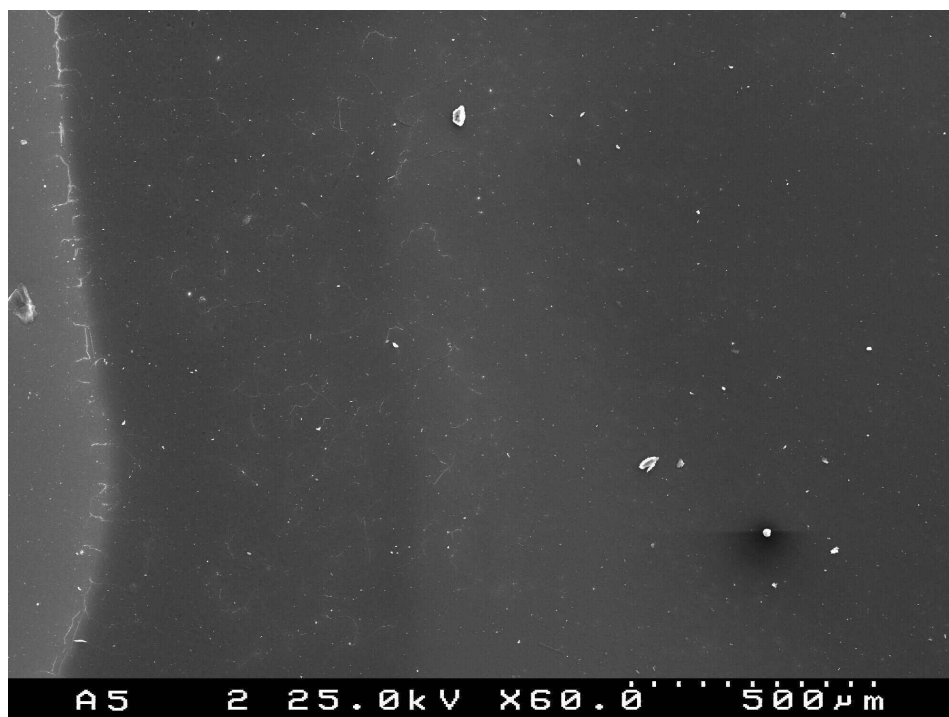


Figura V.7: Imagem de SEM do PLA 98:2 com 109 horas a 348 K.

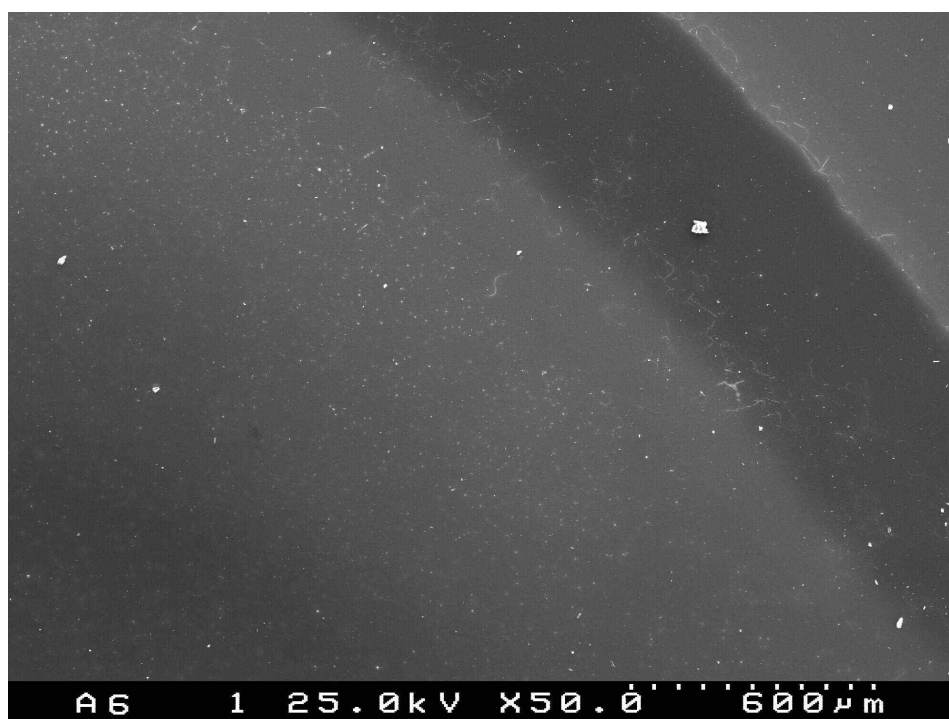


Figura V.8: Imagem de SEM do PLA com recozimento cíclico, 38 h a 348 K + 105 à temperatura ambiente + 24 h a 348 K.

Para analisar a superfície dos filmes com os diferentes tratamentos térmicos atrás descritos, prepararam-se amostras em cristais de quartzo com eléctrodos de prata, 9 MHz, segundo o mesmo procedimento apresentado para a preparação dos filmes para as medidas de sorção na MCQ. Os cristais com as amostras foram coladas com cola de carbono em um suporte do SEM e depositou-se uma fina camada de carbono por vaporização de grafite. As imagens de SEM e topográficas 3D de AFM para o PLA 98:2 com os 3 tratamentos térmicos a estudar neste trabalho e de PLA 80:20 recozido e fundido e arrefecido bruscamente estão apresentadas no Apêndice G. Estas imagens indicam a existência de poros no filme, provocada pela evaporação do solvente. No entanto, enquanto o PLA 98:2 recozido exibe uma superfície muito regular, com porosidade uniforme, o PLA 80:20 recozido apresenta topografia acidentada. Todos os filmes fundidos evidenciam uma textura lisa onde a fusão do filme polimérico permitiu eliminar os poros. Embora os poros da amostra de PLA 80:20 não seja tão regulares como no caso do PLA 98:2, as rugosidades do PLA 98:2 e do 80:20 são da mesma ordem de grandeza, para os mesmos tratamentos térmicos, como se pode verificar por consulta da Tabela V.5.

Tabela V.5: Rugosidade dos filmes de PLA estudados.

PLA	Tratamento térmico	Rugosidade (RMS)/nm
PLA 98:2	Recozido	203
	Fundido e arrefecido lentamente	3,2
	Fundido e arrefecido bruscamente	3,3
PLA 80:20	Recozido	193
	Fundido e arrefecido lentamente	2,2
	Fundido e arrefecido bruscamente	1,5

6 Sorção de gases/vapores em PLA 80:20

A sorção de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, azoto e vapor de água em PLA 80:20 foi medida na gama de temperaturas desde 282,92 a 313,54 K e a pressões inferiores à pressão atmosférica com a MCQ construída neste trabalho. Apenas a sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 foi medida a altas pressões, até cerca de 40 bar, na gama de temperaturas entre 303,7 e 323,7 K. Os filmes de PLA 80:20 utilizados foram preparados em cristais de quartzo com eléctrodos de ouro com os três tratamentos térmicos anteriormente descritos. Os resultados de sorção a baixas pressões foram correlacionados apenas com o MSMD, enquanto que os resultados de sorção a altas pressões, devido à forma das isotérmicas de sorção (côncava para pressões baixas e convexa a partir dos 10 bar) foram correlacionados com 4 modelos, o MSMD, a Equação de Flory-Huggins, a modificação de Qian e ainda o MSMD Flory-Huggins/Langmuir, e os resultados obtidos comparados.

Baixas pressões

As isotérmicas de sorção obtidas para o dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 80:20 recozido em função da pressão estão apresentadas nas Tabelas D.3 a D.7 e da Figura V.9 à Figura V.13, respectivamente. A sorção da água foi medida apenas até 90 % da pressão de vapor da água à temperatura de medida, de forma a evitar a condensação. A análise das figuras indica que todos os sorbatos estudados apresentam isotérmicas côncavas, excepto o vapor de água que tem um comportamento linear com a pressão. O vapor de água é o sorbato mais solúvel no filme, seguido do etileno e dióxido de carbono, que têm sorções semelhantes. O azoto e o oxigénio têm valores de sorção aproximados, que são cerca de metade da sorção determinada para o dióxido de carbono, para a mesma pressão e temperatura. Desta forma, pode-se afirmar que a magnitude da sorção está relacionada com a temperatura de condensação de cada gás (Tabela V.6), de acordo com a ordem $H_2O \gg CO_2 \approx C_2H_4 \gg O_2 \gg N_2$.

A sorção de gases em PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente e fundido e arrefecido rapidamente foi medida até 1,128 bar e a temperaturas entre 282,96 e 313,54 K.

Os valores obtidos para a sorção para os gases e vapores estudados em filmes de PLA fundidos e arrefecidos de formas diferentes indicam que não existem diferenças significativas entre eles, ou seja, que a sorção em PLA 80:20 fundido é independente do arrefecimento. Assim, para simplificação de linguagem serão apenas apresentados simplesmente resultados de sorção em PLA 80:20 fundido. As isotérmicas de sorção obtidas para o dióxido de carbono, etileno, oxigénio e vapor de água em PLA 80:20 fundido estão apresentadas nas Tabelas D.8 a D.11 e da Figura V.9 à Figura V.12, respectivamente. Não foi possível de medir a sorção de azoto em PLA 80:20 fundido uma vez que ela é inferior ao limite de detecção do método, $0,05 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$. Também neste caso, todos os sorbatos estudados apresentam isotérmicas côncavas, excepto o vapor de água que tem um comportamento linear com a pressão. Os sorbatos apresentam também uma ordem de sorção igual à verificada em PLA 80:20 recozido, de acordo com a ordem da condensabilidade, sendo o vapor de água aquele que apresenta maior sorção, seguido do dióxido de carbono e do etileno. O oxigénio tem uma sorção muito baixa em PLA 80:20 fundido e para pressões inferiores a 0,6 bar encontra-se abaixo do limite de detecção do método. Este facto pode ser visualizado na Figura V.11 onde a linha a tracejado indica o limite de detecção do método.

A comparação dos resultados experimentais obtidos para os filmes de PLA 80:20 com os dois protocolos térmicos evidencia que a sorção do azoto e do oxigénio é mais elevada no filme recozido do que no filme fundido. Para o CO_2 e etileno a sorção é praticamente independentes do protocolo térmico adoptado e no caso do vapor de água a sorção é maior no filme fundido do que no recozido.

As isotérmicas do MSMD para o dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 80:20 estão representadas por linhas na Figura V.9 à Figura V.13, respectivamente, e os parâmetros do modelo para cada gás estudado estão apresentados na Tabela V.7 para o PLA 80:20 recozido e na Tabela V.8 para o PLA 80:20 fundido. Kanehashi e Nagai (2005) realizaram uma análise estatística da sorção de gases (dióxido de carbono, metano e azoto) em 250 polímeros vítreos à temperatura de 308 K e pressões entre 0-40 bar, onde concluem que os parâmetros do MSMD possuem de facto significado físico, podendo ser utilizados para concluir sobre o mecanismo de sorção, a estrutura dos filmes poliméricos em termos de volume livre de excesso, assim como a afinidade entre o soluto e o filme polimérico. Por exemplo, a quantidade de lugares ocupados por moléculas

de sorbato em lugares do tipo de Langmuir versus do tipo de Henry pode ser comparada através da seguinte equação:

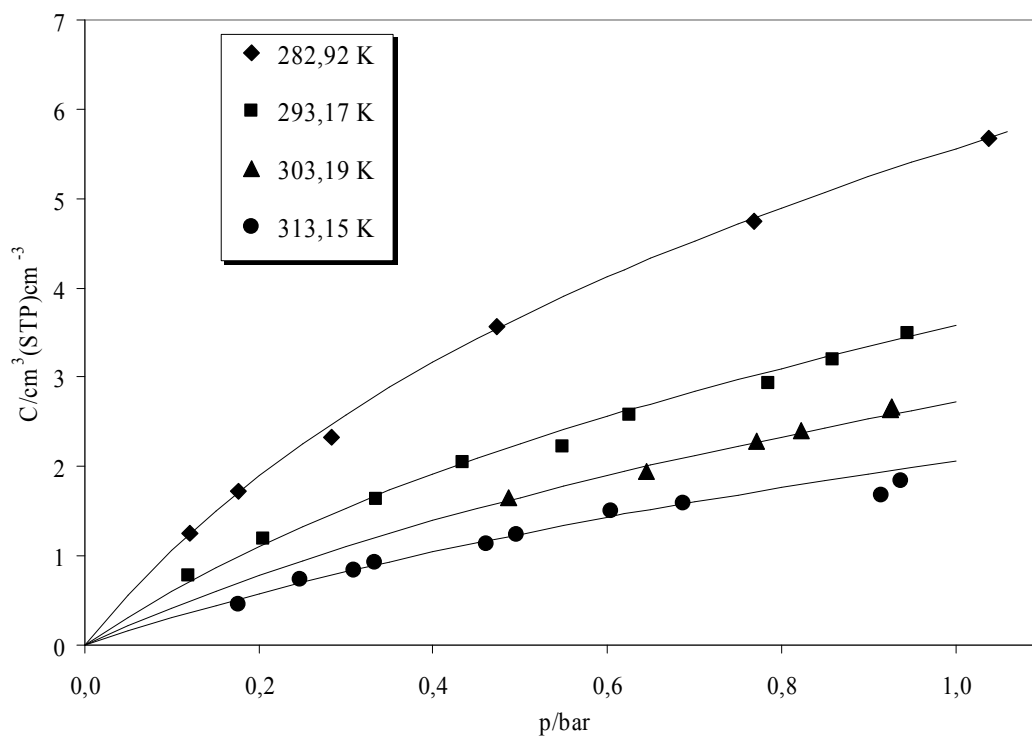
$$\%Lang = \frac{k_D}{k_D + C'_H b} \times 100 \quad (V.3)$$

A análise dos parâmetros C'_H e b indicam que eles estão correlacionados, sendo normalmente utilizado o seu produto para designar a capacidade de Langmuir aparente. Aplicando esta equação aos parâmetros do modelo obtidos por correlação dos resultados experimentais de sorção pode-se concluir que, a sorção em sítios de Langmuir é preferida por todos os gases para os dois tratamentos térmicos do filme, excepto pelo azoto. Também o vapor de água se solubiliza preferencialmente na matriz polimérica e não nas microcavidades. No caso do etileno em ambos os filmes de PLA 80:20 recozido e fundido, a sorção do tipo Langmuir é a preferida, com cerca de 69 a 92 % dos lugares ocupados em PLA 80:20 recozido é cerca de 78 a 88% em PLA 80:20 fundido. Para este gás pode-se afirmar que a sorção em sítios de Langmuir é praticamente independente do tratamento térmico diminuindo com o aumento de temperatura, como seria de esperar. O dióxido de carbono revela também preferência pelos lugares de Langmuir, especialmente no caso do PLA 80:20 recozido, onde cerca de 79 a 87 % de moléculas se encontram em sítios de Langmuir contra os cerca de 52 a 75% para o PLA 80:20 fundido. No caso do oxigénio verifica-se que a correlação da sorção deste gás em PLA 80:20 fundido com o MSMD apresenta desvios consideráveis em relação aos dados experimentais, pelo que não é apresentada. A análise dos resultados da correlação da sorção do N_2 em PLA 80:20 recozido com o MSMD indica que o mecanismo preponderante é a sorção na matriz polimérica de acordo com a Lei de Henry.

No caso do vapor de água, a sorção ocorre principalmente por solubilidade na matriz polimérica, como se pode verificar pela forma quase linear das isotérmicas de sorção apresentadas. De salientar, que a preferência por lugares do tipo Langmuir diminui significativamente com o aproximar da temperatura à temperatura de transição vítrea. Este facto pode ser observado nas Figura V.14 e Figura V.15 onde são apresentadas as entalpias de solubilidade de acordo com a lei de Henry para o PLA 80:20 recozido e PLA 80:20 fundido, respectivamente, de acordo com a relação de van't Hoff. Tal como já foi

discutido, a maior dependência com a temperatura é verificada para o vapor de água, $-38,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e a menor dependência para o etileno, $-8,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Existe ainda uma variação significativa da entalpia de solubilização com o tratamento térmico para todos os sorbatos. Por exemplo, no caso do vapor de água, $-22,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, para PLA 80:20 recozido e $-38,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, para o PLA 80:20 fundido.

a)



b)

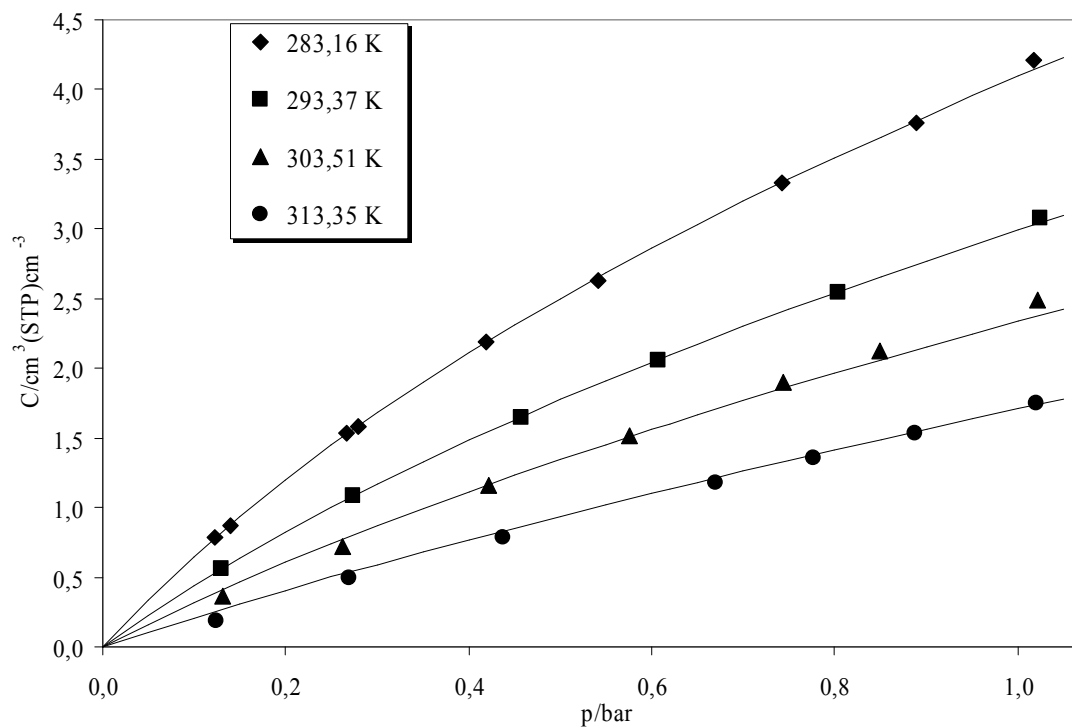
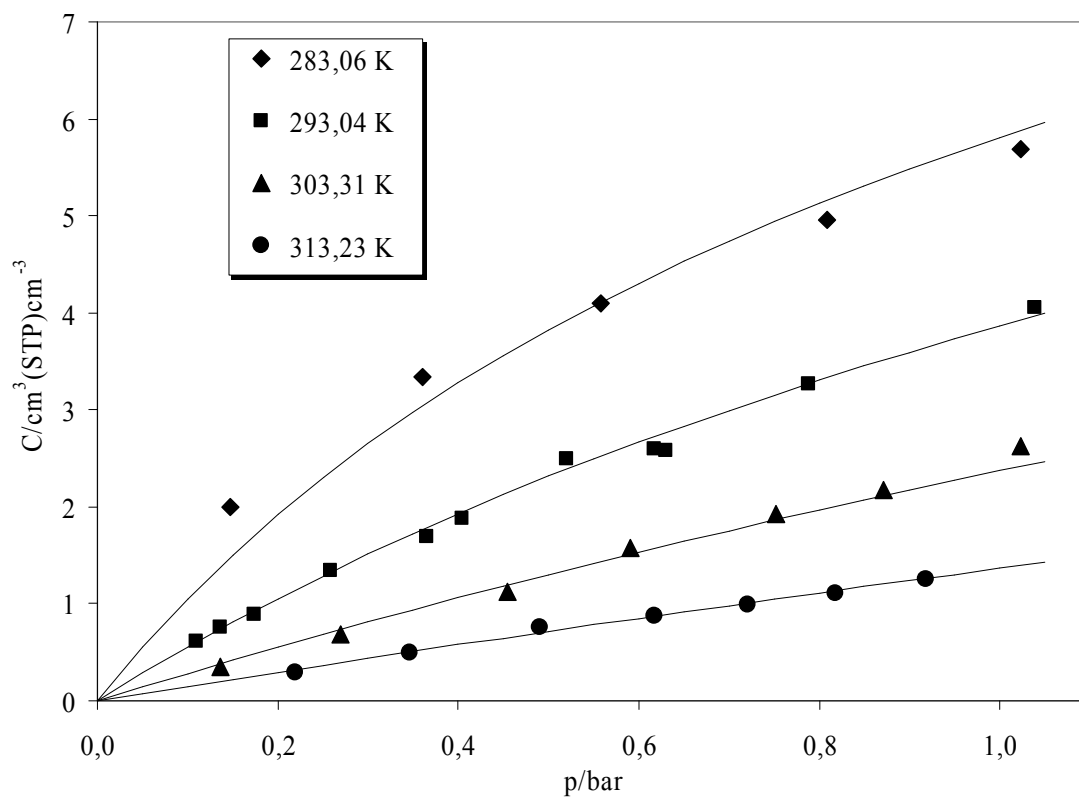


Figura V.9: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.

a)



b)

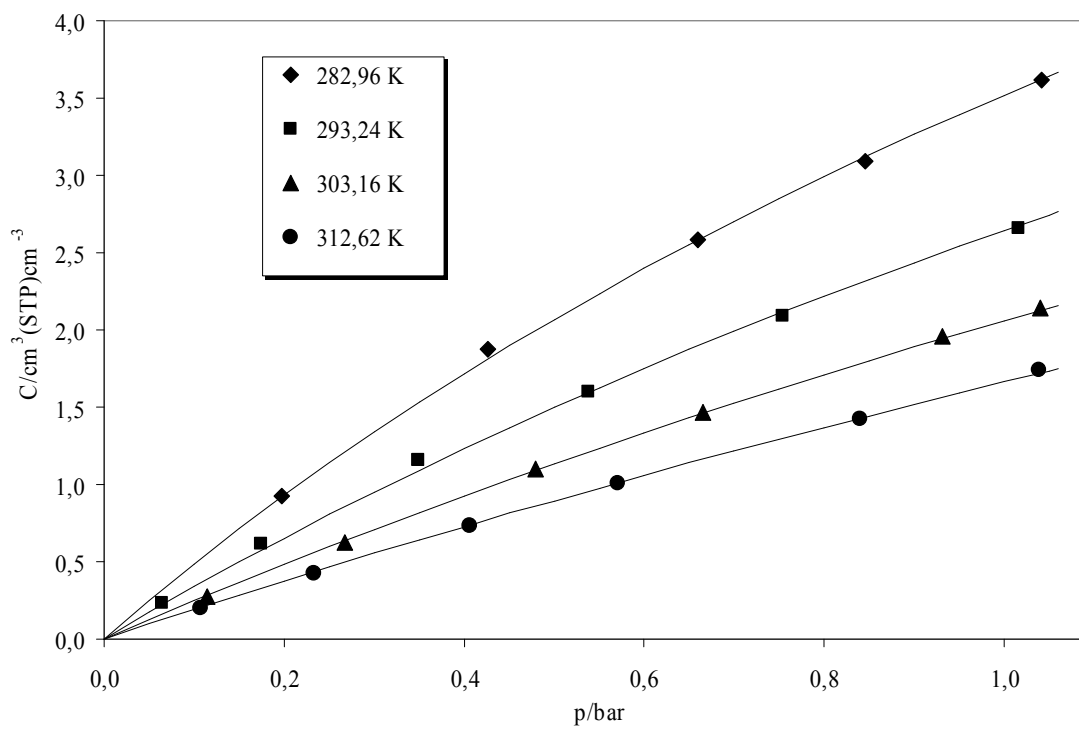
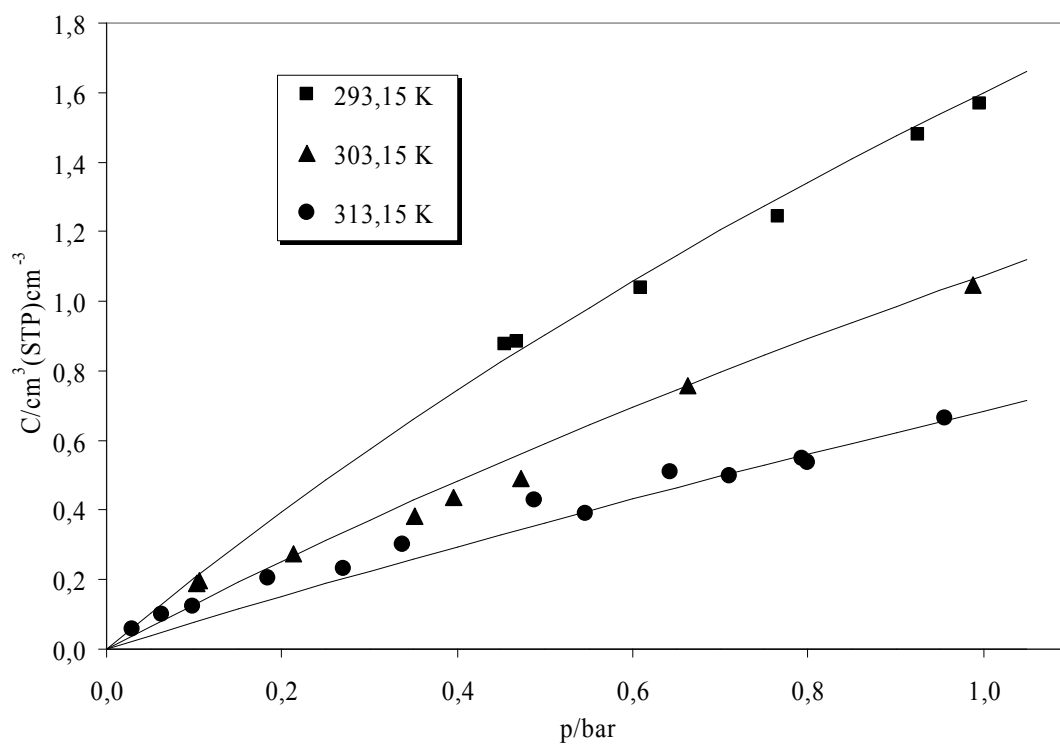


Figura V.10: Sorção de etileno em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.

a)



b)

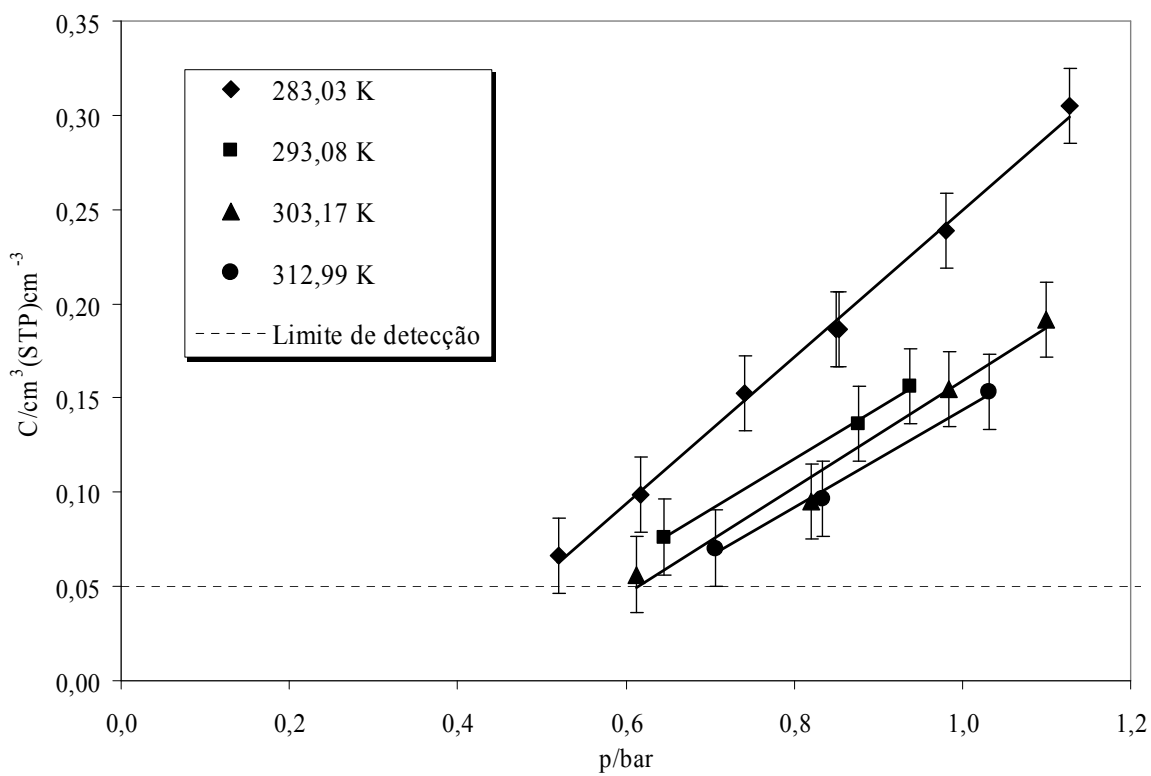
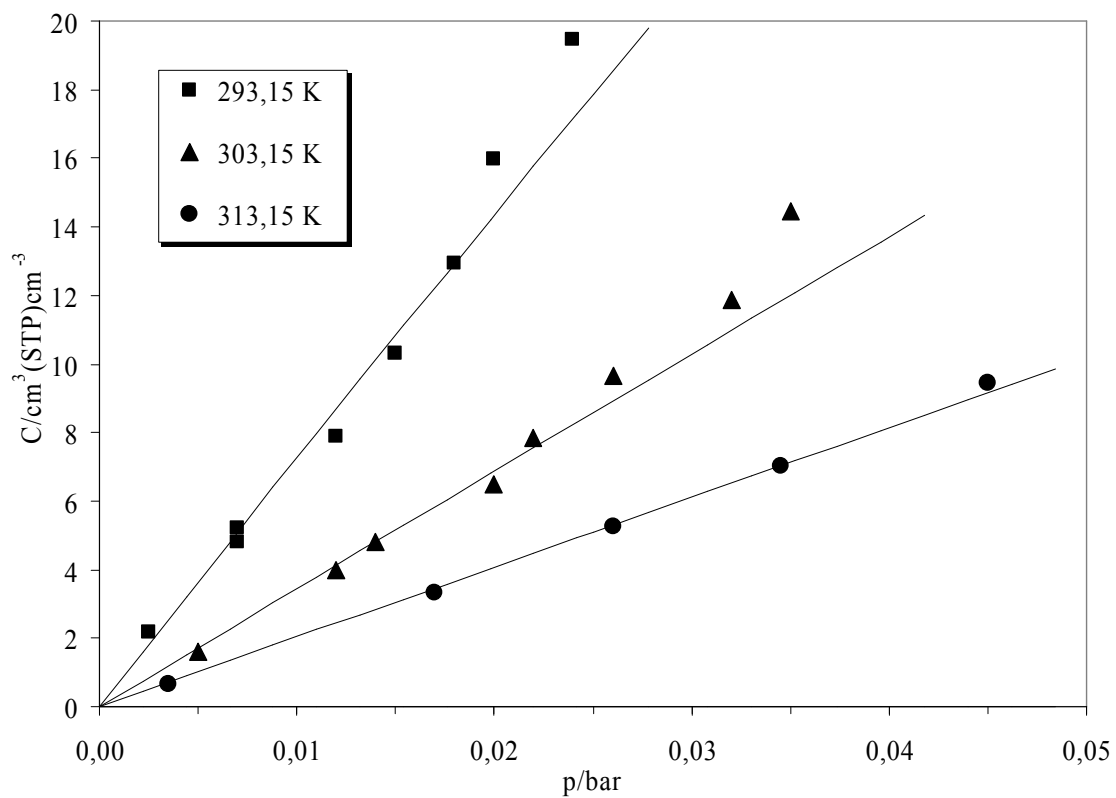


Figura V.11: Sorção de oxigênio em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.

a)



b)

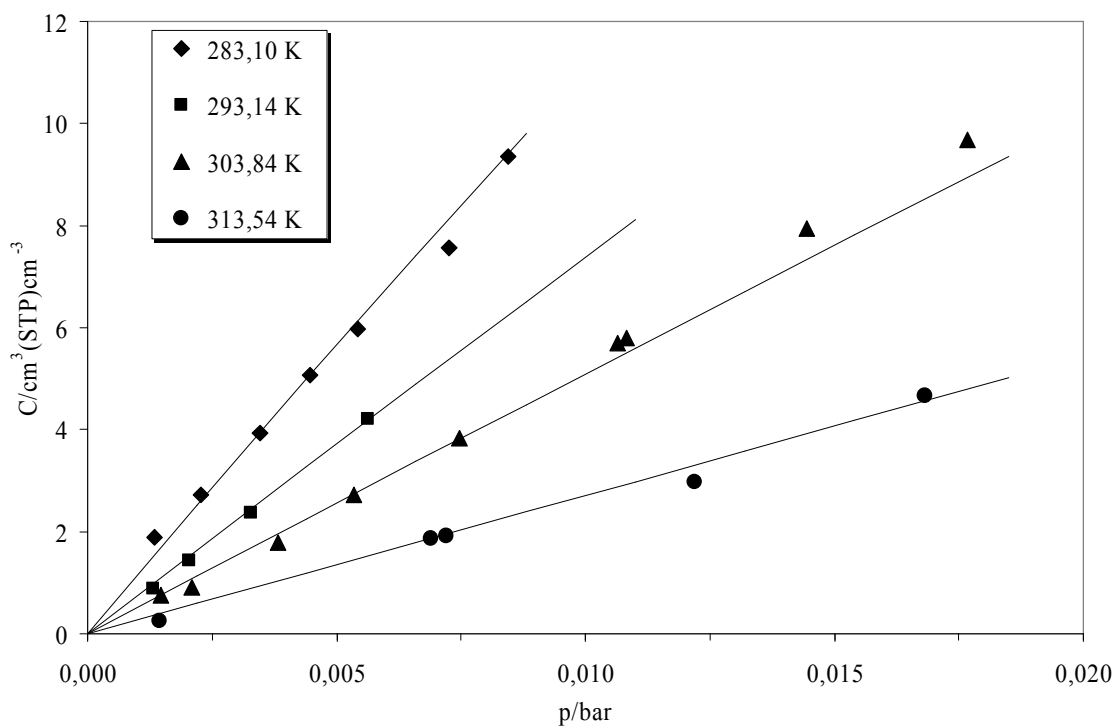


Figura V.12: Sorção de vapor de água em PLA 80:20: a) Recozido; b) Fundido.

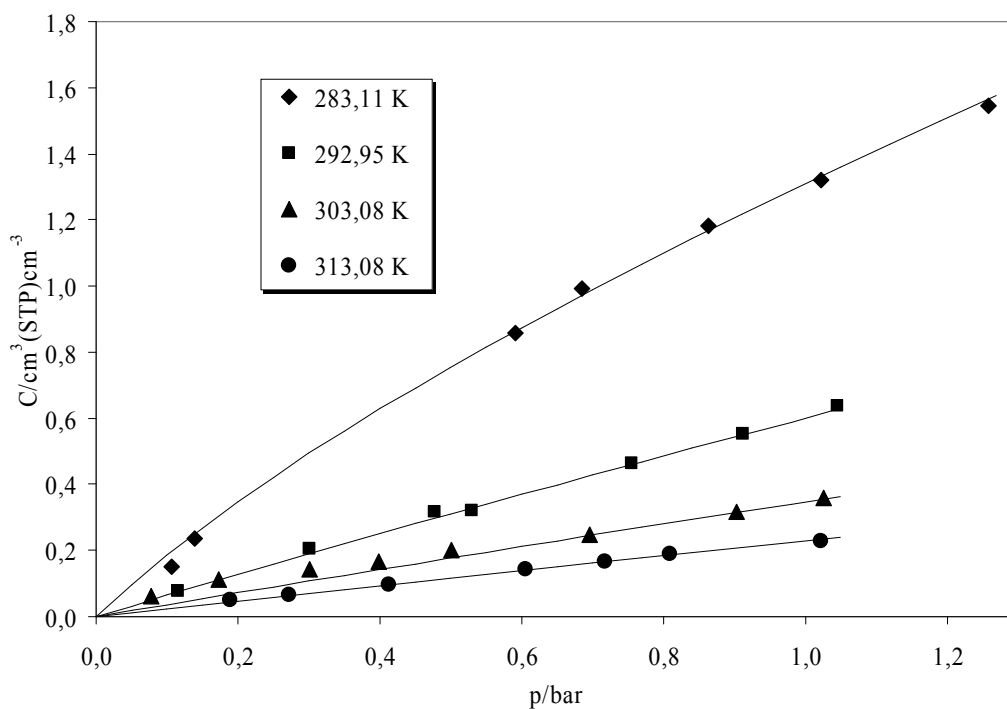


Figura V.13: Sorção de azoto em PLA 80:20 recozido.

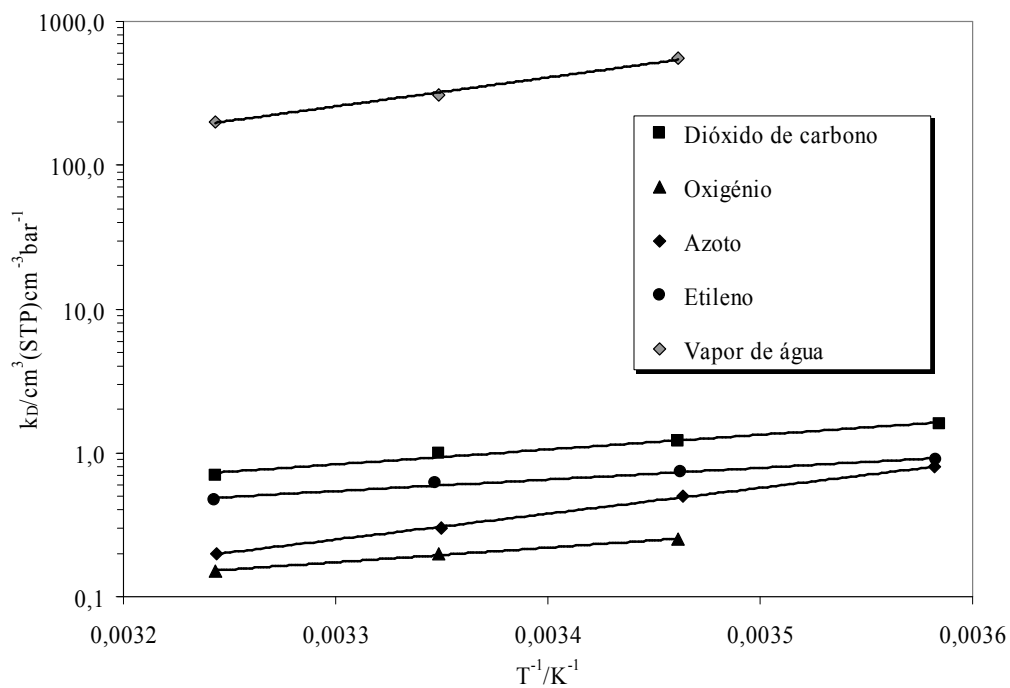


Figura V.14: Dependência das constantes de Henry para dióxido de carbono, etileno, oxigênio, vapor de água e azoto em PLA 80:20 recozido com a temperatura.

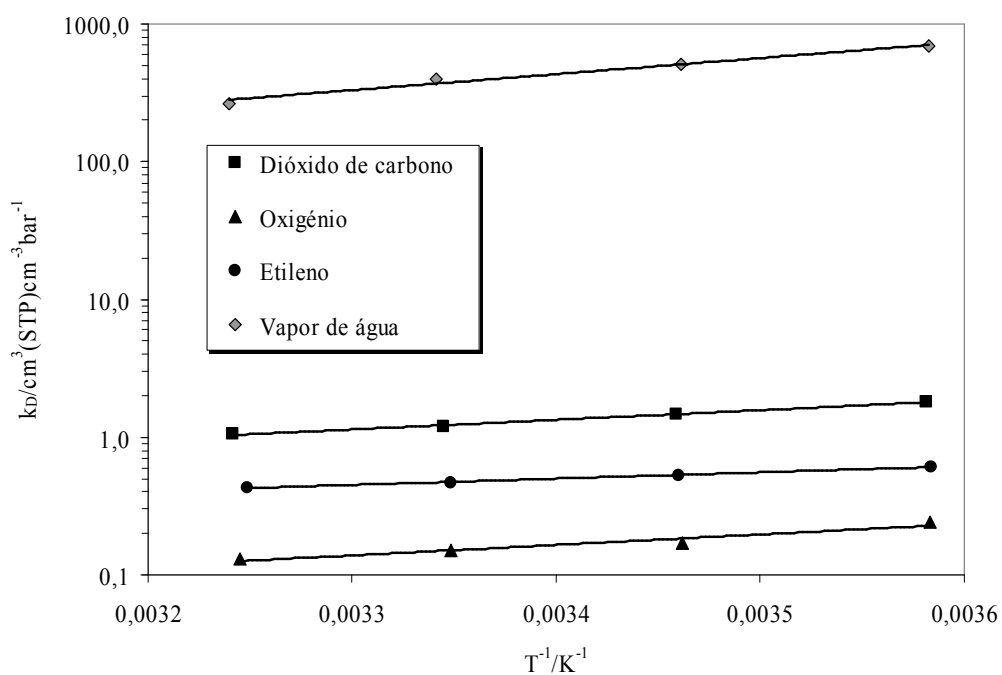


Figura V.15: Dependência das constantes de Henry para dióxido de carbono, etileno, oxigênio e vapor de água em PLA 80:20 fundido com a temperatura.

Tabela V.6: Temperaturas de condensação (T_{vap}) a 1,013 bar, temperaturas críticas (T_C) e volumes de van der Waals (V_W).

	T_{vap}/K	T_C/K	$V_W/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
CO₂	195*	304,2	22,98
C₂H₄	170	282,4	24,40
H₂O	373	647,3	10,45
O₂	91	154,8	14,15
N₂	78	126,2	15,22

* temperatura de sublimação.

Tabela V.7: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 80:20 recozido.

T K	k_D $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	C'_H $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$	b bar^{-1}	$C'_H \cdot b$ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	%Lang	AAD %
CO₂						
282,92	1,61	6,34	1,65	10,48	87%	1,4
293,17	1,20	4,20	1,30	5,46	82%	3,8
303,19	1,00	3,36	1,05	3,53	78%	1,9
313,15	0,70	2,90	0,89	2,59	79%	5,4
C₂H₄						
283,06	0,90	9,00	1,20	10,80	92%	8,4
293,04	0,74	8,01	0,64	5,13	87%	3,0
303,31	0,62	7,60	0,30	2,28	79%	6,4
313,23	0,47	6,49	0,16	1,04	69%	3,3
O₂						
293,15	0,25	5,00	0,37	1,85	88%	3,1
303,15	0,20	4,00	0,28	1,12	85%	12,4
313,15	0,15	3,50	0,18	0,63	81%	19,1
H₂O						
293,15	550,01	35,04	5,29	185,48	25%	7,7
303,15	309,99	25,99	1,33	34,45	10%	6,5
313,15	200,92	13,50	0,20	2,70	1%	2,8
N₂						
283,11	0,80	0,90	1,30	1,17	59%	5,6
292,95	0,50	0,30	0,50	0,15	23%	3,5
303,08	0,30	0,15	0,45	0,07	18%	19,2
313,08	0,20	0,12	0,32	0,04	16%	2,5

T/K; $k_D/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$; b/bar^{-1} ; $C'_H b/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$.

Tabela V.8: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 80:20 fundido.

T K	k_D $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	C'_H $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$	b bar^{-1}	$C'_H \cdot b$ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	%Lang	AAD %
CO₂						
283,16	1,81	4,03	1,32	5,30	75%	0,6
293,37	1,46	2,85	1,15	3,28	69%	0,3
303,51	1,20	2,40	0,90	2,16	64%	4,4
313,35	1,05	1,60	0,70	1,12	52%	8,6
C₂H₄						
282,96	0,61	8,30	0,54	4,48	88%	1,0
293,24	0,53	7,40	0,40	2,96	85%	3,6
303,16	0,47	6,80	0,31	2,07	82%	1,3
312,62	0,43	6,60	0,23	1,52	78%	1,4
H₂O						
283,10	684,72	49,95	9,32	465,30	40%	4,9
293,14	510,52	40,23	6,00	241,40	32%	5,6
303,84	400,39	30,05	3,76	112,91	22%	6,1
313,54	265,00	13,64	0,47	6,35	2%	13,1

T/K; $k_D/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$; b/bar^{-1} ; $C'_H b/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$.

O modelo de GAB tem vindo a ser utilizado com sucesso para estudar a sorção de vapor de água em polímeros e alimentos em toda a gama de actividades da água. Neste trabalho, o modelo de GAB foi testado para correlacionar os resultados experimentais de sorção de vapor de água em PLA 80:20 recozido e fundido e está representado pelas linhas na Figura V.16. A Tabela V.9 apresenta os parâmetros do modelo de GAB calculados para estes sistemas. Em comparação com MSMD não existem melhorias significativas, pois o modelo de GAB apresenta uma correlação com AAD médio de 4,5 %, enquanto que o MSDM apresenta 5,4 %. Da Equação III.23 calcula-se a relação da quantidade de sorbato nas microcavidades, % μvoid , que corresponde a % Lang do MSMD. De uma forma geral, o mecanismo responsável pela sorção continua a ser a solubilidade na matriz polimérica, no entanto este modelo indica um aumento do número de moléculas sorvidas nas microcavidades em relação ao MSMD.

Tabela V.9: Parâmetros do modelo de GAB para vapor de água em PLA 80:20 recozido e fundido.

T K	C _m cm ³ (STP)cm ⁻³	k' bar ⁻¹	A	% μvoid	AAD %
PLA 80:20 recozido					
293,15	32,00	0,22	2,49	48	7,3
303,15	23,00	0,32	2,00	36	4,7
313,15	19,80	0,43	1,60	23	2,0
PLA 80:20 fundido					
283,16	48,46	0,13	2,22	49	5,6
293,37	40,51	0,25	1,70	32	3,1
303,51	30,06	0,47	1,56	21	3,8
313,35	16,00	0,82	1,40	8	5,1

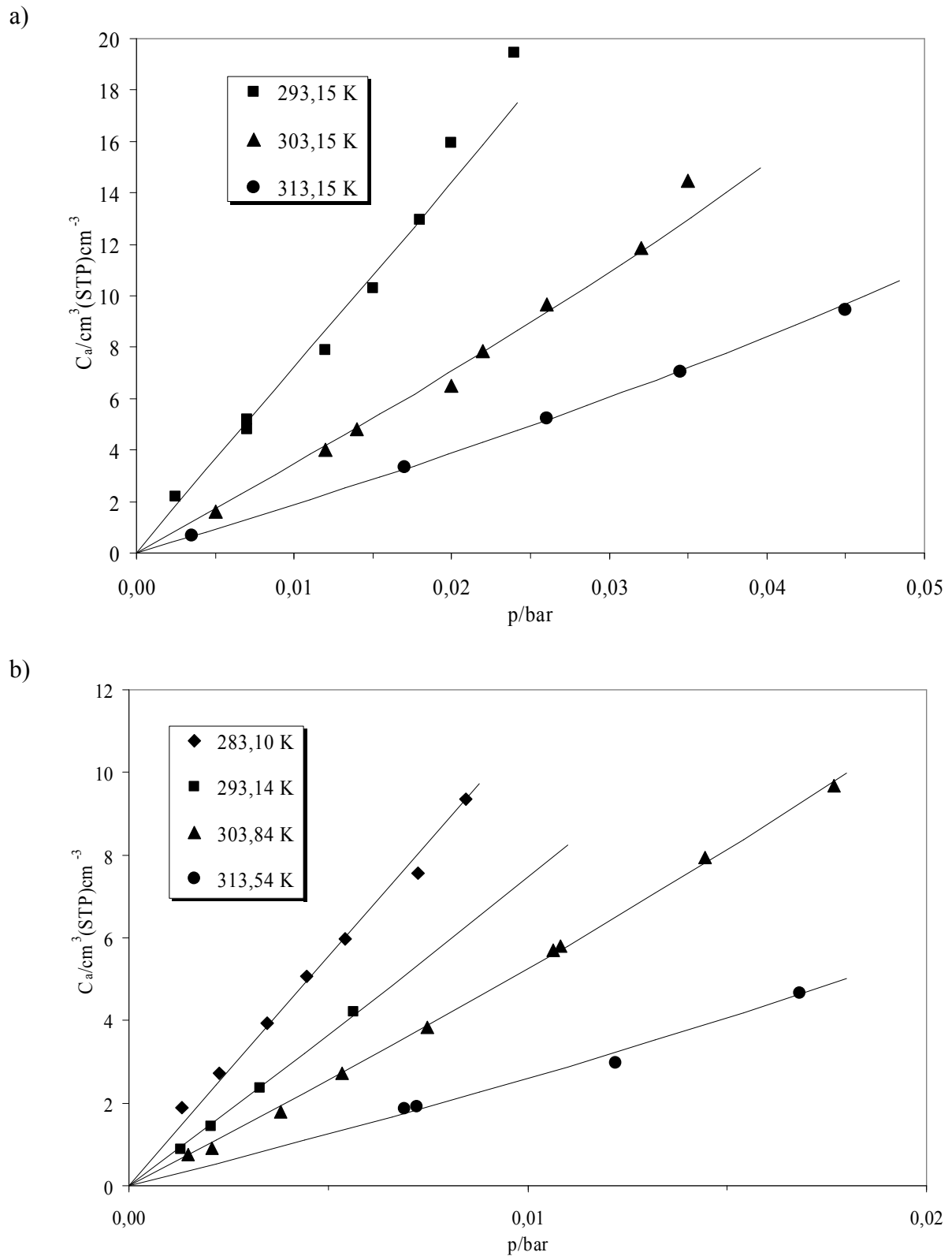


Figura V.16: Sorção de vapor de água em PLA 80:20 utilizando o modelo de GAB: a) Recozido; b) Fundido.

Altas pressões

A sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 foi medida a 303,2, 313,2 e 323,2 K e a pressões até 50 bar, utilizando para tal efeito a MCQ para altas pressões construída no âmbito deste trabalho. Foram analisados filmes submetidos aos três tratamentos térmicos anteriormente descritos.

Na Figura V.17 a), b) e c) estão representados os resultados de sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido, fundido e arrefecido lentamente e fundido e arrefecido rapidamente, respectivamente. Estes resultados estão apresentados na forma de tabela no Apêndice D, Tabelas D.12 a D.14, respectivamente. Para os três protocolos térmicos as isotérmicas de sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 apresentam uma forma côncava para baixas pressões e uma forma convexa em relação à pressão, para pressões superiores a 10 bar, representando um possível inchamento do polímero.

De forma a comparar os resultados obtidos pela MCQ de altas pressões com os resultados obtidos pela MCQ de baixas pressões, a Figura V.18 apresenta os resultados da sorção obtida a 313 K nas duas MCQ para o caso do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido e em PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente. Estes resultados tornam clara a boa concordância entre resultados obtidos na MCQ de altas pressões e na MCQ de baixas pressões, dentro da incerteza experimental da MCQ de altas pressões, cerca de $0,2 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$.

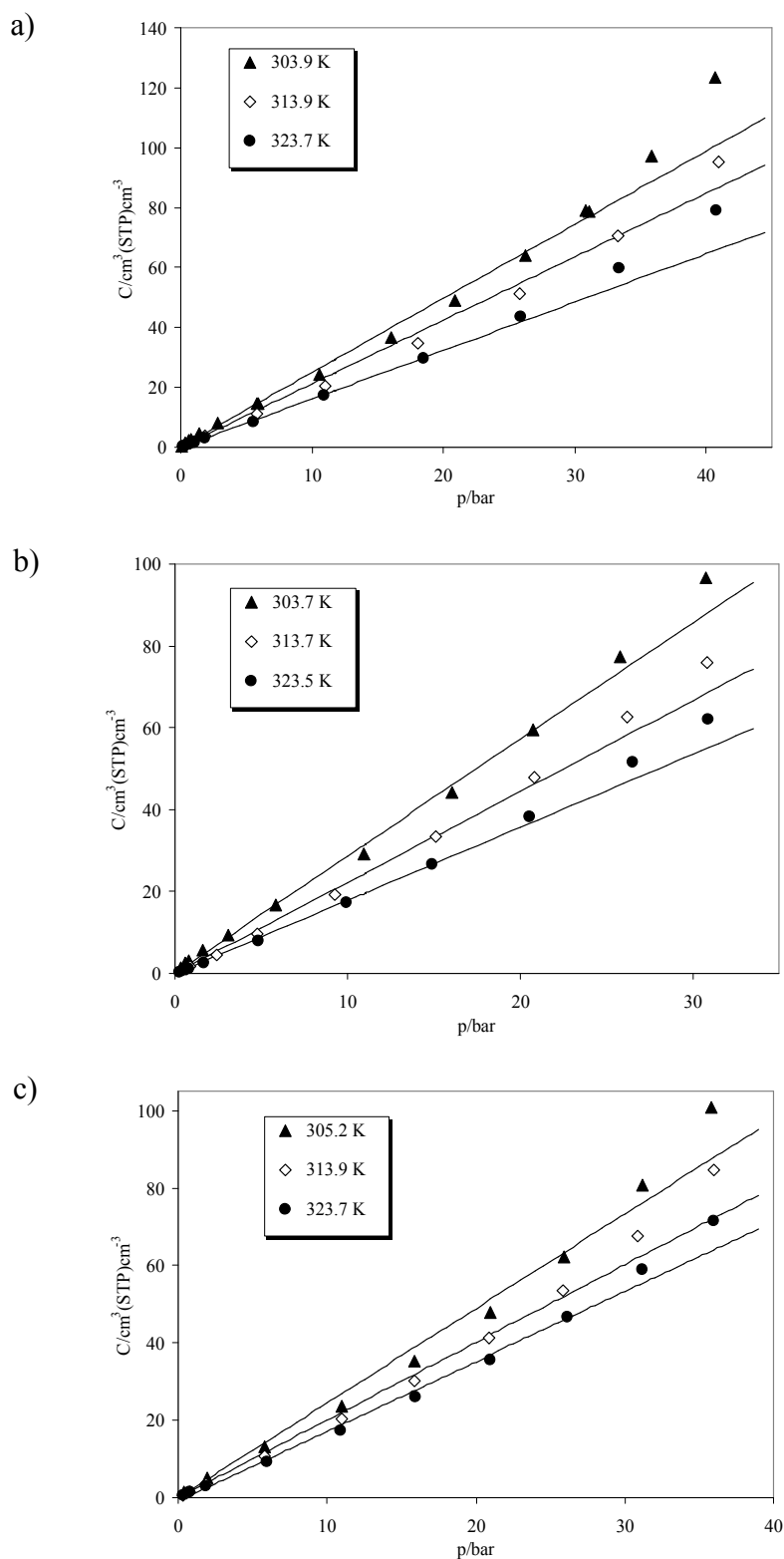


Figura V.17: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas representam o MSMD.

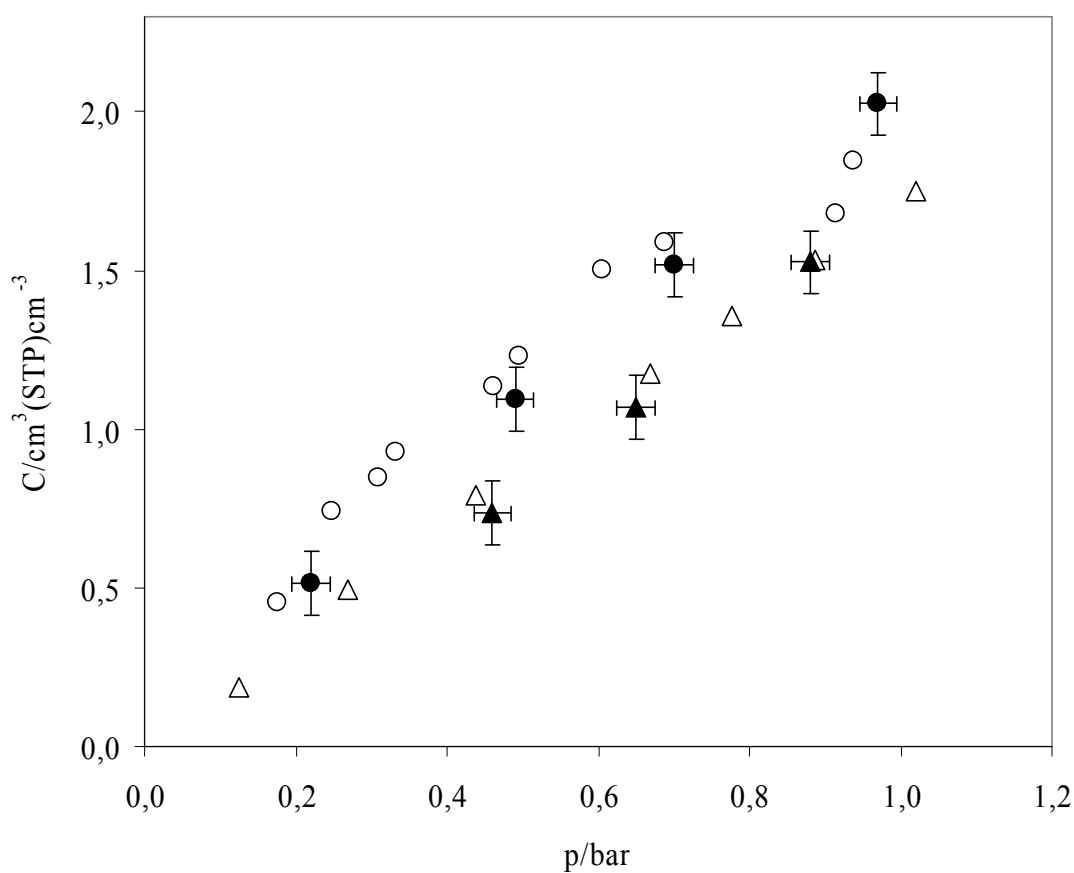


Figura V.18: Comparação da sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido e PLA 80:20 fundido a 313 K nas duas MCQ. ○ – PLA 80:20 recozido na MCQ de baixas pressões; ● – PLA 80:20 recozido na MCQ de altas pressões; △ - PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente na MCQ de baixas pressões; ▲ – PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente na MCQ de altas pressões.

Os resultados da sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 foram correlacionados pelo MSMD e estão representadas por linhas na Figura V.17. Os parâmetros do MSMD estão apresentados na Tabela V.10. A concavidade virada para cima para pressões superiores a 10 bar determinam a fraca correlação deste modelo aos resultados experimentais, tendo-se obtido um AAD total de 6,3 % para o PLA 80:20 recozido, 6,9 % para o PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente e 7,9 % para o PLA 80:20 fundido e arrefecido rapidamente.

A equação de Flory-Huggins foi também utilizada para correlacionar os resultados experimentais de sorção de dióxido de carbono em PLA 80:20 a altas pressões. As linhas

apresentadas na Figura V.19 indicam que a equação de Flory-Huggins proporciona uma melhor descrição da sorção do CO₂ em PLA 80:20 fundido do que em recozido, mas que este modelo também não consegue descrever de forma quantitativa as isotérmicas de sorção para estes sistemas, tendo-se obtido desvios relativamente elevados (desvio médio de cerca de 10%) com este modelo. Este facto é essencialmente devido aos resultados experimentais apresentarem uma forma ligeiramente côncava para pressões inferiores a 10 bar e convexa para pressões superiores a 10 bar. A Tabela V.11 apresenta os parâmetros de interacção da equação de Flory-Huggins ajustados aos resultados experimentais.

Numa tentativa de obter uma melhor correlação dos resultados experimentais de sorção em todo o intervalo de pressões foi utilizado um modelo que combina a isotérmica de Langmuir com a equação de Flory-Huggins. Este modelo já foi utilizado com sucesso em diversos sistemas gás-polímero (Hernandez *et al.*, 1992; Hernandez e Gavara, 1994; Seregin *et al.*, 1996, McDowell, 1998). Segundo este modelo, a correlação dos resultados experimentais é realizada com três parâmetros de ajuste, C'_H e b da isotérmica de Langmuir e χ da equação de Flory-Huggins. Os parâmetros de ajuste obtidos para correlacionar as isotérmicas de sorção do CO₂ em PLA 80:20 estão apresentados na Tabela V.12 e as linhas na Figura V.20 indicam que este modelo descreve de forma quantitativa os resultados experimentais com um desvio absoluto médio para todas as temperaturas e tratamentos térmicos de cerca de 2,0 %. Este facto significa que a combinação da isotérmica de Langmuir com a equação de Flory Huggins introduz uma flexibilidade matemática inexistente nos modelos anteriores.

Qian *et al.* (1991a, 1991b) sugeriu uma simples extensão da equação de Flory-Huggins, assumindo que o parâmetro de interacção binário é função da temperatura e da concentração do polímero, de acordo com as equações apresentadas anteriormente no capítulo dos modelos. Os resultados da correlação utilizando este modelo estão apresentados na Figura V.21 para o PLA 80:20 e os 5 parâmetros do modelo estão tabelados na Tabela V.13. O desvio absoluto médio total é cerca de 5,8 % para o sistema em estudo, o que indica que embora este modelo apresente um maior número de parâmetros ajustáveis que o modelo de sorção Langmuir + Flory Huggins, ele não permite uma melhor descrição dos resultados experimentais de sorção do CO₂ a altas pressões em PLA 80:20. Este facto é provavelmente devido ao inchamento do polímero, o que ocasiona isotérmicas convexas na região de pressões mais elevadas.

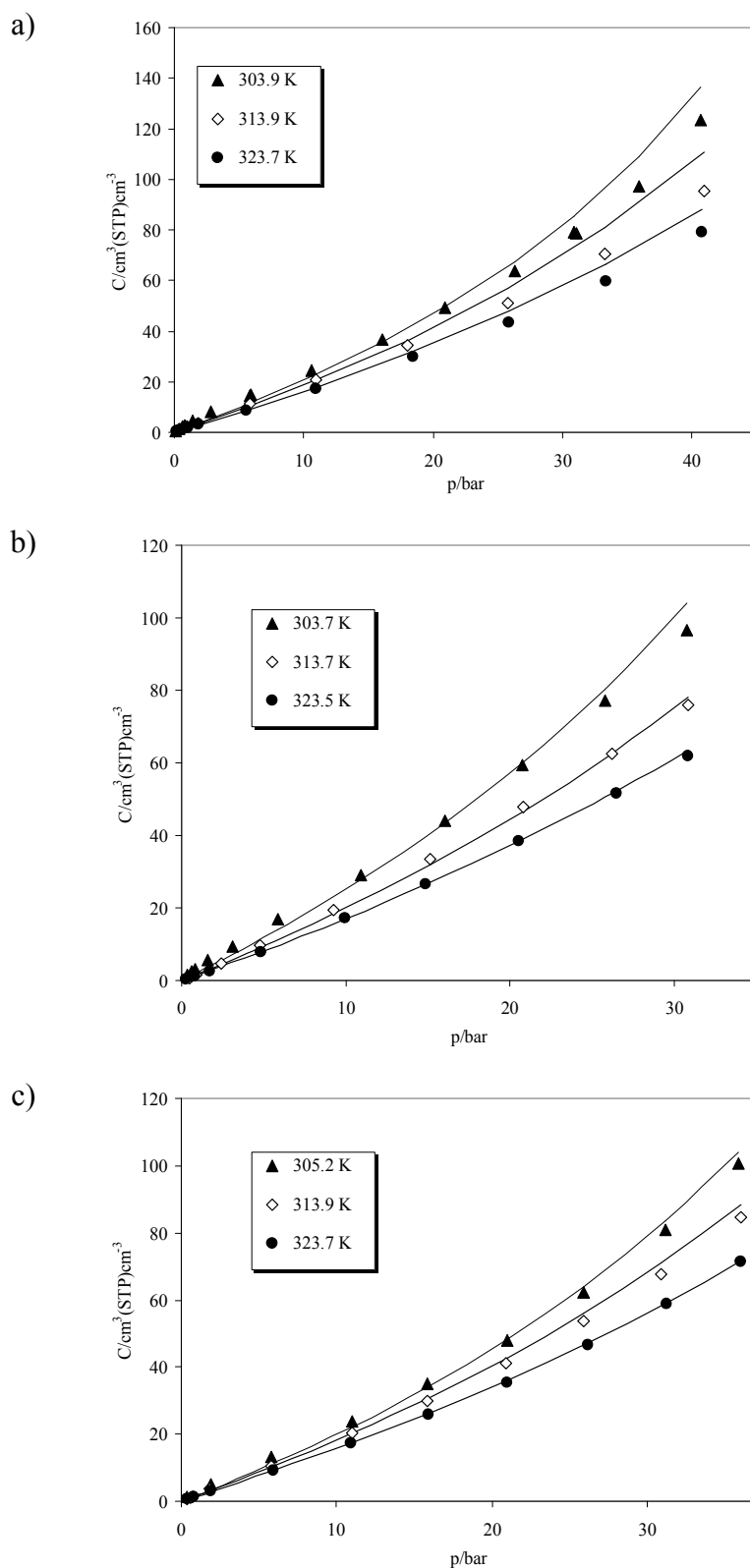


Figura V.19: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são a equação de Flory-Huggins.

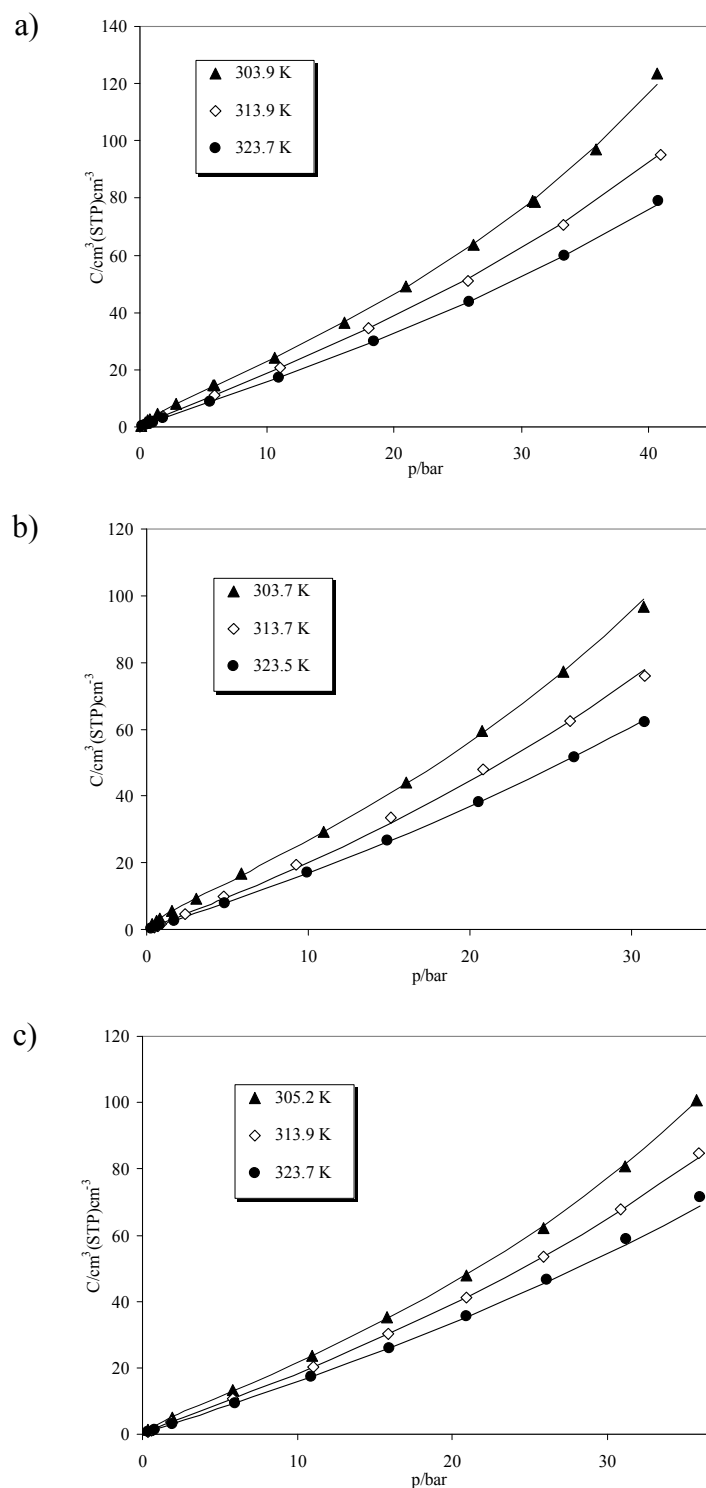


Figura V.20: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são o modelo de Langmuir + Flory Huggins .

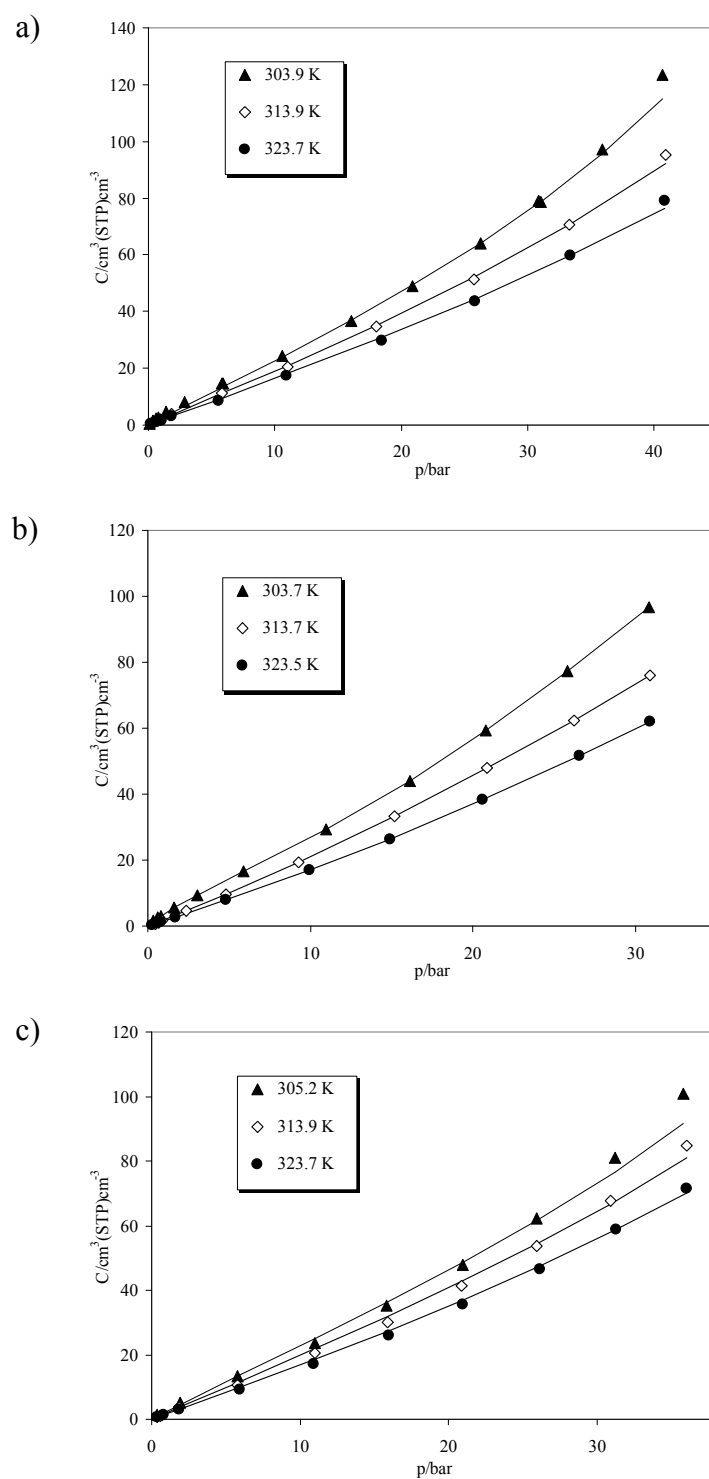


Figura V.21: Sorção do dióxido de carbono em PLA 80:20: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido rapidamente. As linhas são a equação de Flory-Huggins segundo a modificação de Qian *et al.* (1991a e 1991b).

Tabela V.10: Parâmetros do MSMD para o CO₂ em PLA 80:20.

	PLA 80:20 Recozido			PLA 80:20 Fundido (1)			PLA 80:20 Fundido (2)		
T	303,9	313,9	323,7	303,7	313,7	323,5	305,2	313,9	323,7
k_D	2,44	1,99	1,55	2,76	2,12	1,71	2,30	1,90	1,63
C'_H	1,80	1,60	1,39	9,00	7,01	4,95	9,23	6,00	4,38
b	0,06	0,01	0,001	0,01	0,002	0,0001	0,004	0,001	0,001
C'_{Hb}	0,11	0,02	0,001	0,08	0,01	0,0005	0,04	0,01	0,002
%Lang.	4,3	1,0	0,1	2,9	0,7	0%	1,6	0,3	0,1
AAD %	7,4	6,2	4,6	6,0	7,4	7,4	6,7	6,2	6,2

Fundido (1) – Fundido a arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente;
T/K; k_D/cm³(STP)cm⁻³bar⁻¹; b/bar⁻¹; C'_{Hb}/cm³(STP)cm⁻³bar⁻¹.

Tabela V.11: Parâmetros de interação da equação de Flory-Huggins para o CO₂ em PLA 80:20.

	T/K	χ	AAD %
PLA 80:20 Recozido	303,9	0,16	14,5
	313,9	0,14	8,7
	323,7	0,12	5,8
PLA 80:20 Fundido (1)	303,7	0,02	21
	313,7	0,02	4,6
	323,5	0,02	5,6
PLA 80:20 Fundido (2)	305,2	0,14	13,4
	313,9	0,12	7,8
	323,7	0,10	4,2

Fundido (1) – Fundido a arrefecido lentamente;

Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente

Tabela V.12: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir para o CO₂ em PLA 80:20.

	T/K	χ	$C'_H/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$	b/bar^{-1}	AAD %
PLA 80:20 Recozido	303,9	0,30	7,14	0,35	1,6
	313,9	0,26	3,89	0,23	1,3
	323,7	0,21	3,08	0,10	0,4
PLA 80:20 Fundido (1)	303,7	0,09	4,38	0,63	2,5
	313,7	0,04	2,96	0,01	4,7
	323,5	0,01	2,22	0,00	6,3
PLA 80:20 Fundido (2)	305,2	0,20	3,12	0,94	0,9
	313,9	0,18	1,95	0,25	0,8
	323,7	0,15	1,68	0,16	1,5

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente

Tabela V.13: Parâmetros de ajuste utilizando a equação de Flory-Huggins com a sugestão de Qian *et al.* (1991a e 1991b) em CO₂ em PLA 80:20.

POLÍMERO	T/K	D_0	D_1	D_2	B_1	B_2	AAD %
PLA 80:20 Recozido	303,9						5,1
	313,9	-3,81	186,02	0,55	-50,86	50,74	3,7
	323,7						3,2
PLA 80:20 Fundido (1)	303,7						8,6
	313,7	-7,72	150,89	1,26	-71,39	82,76	10,8
	323,5						5,4
PLA 80:20 Fundido (2)	305,2						9,1
	313,9	-4,69	145,58	0,73	-37,92	38,46	3,3
	323,7						4,3

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente

7 Sorção de gases /vapores em PLA 98:2

A sorção de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, azoto e vapor de água em PLA 98:2 foi medida na gama de temperaturas desde 283,02 a 313,41 K e a pressões inferiores à pressão atmosférica com a MCQ de baixas pressões construída neste trabalho. Apenas a sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 foi medida a altas pressões, até cerca de 52 bar, na gama de temperaturas entre 303,5 e 323,8 K. Os filmes de PLA 98:2 foram preparados em cristais de quartzo com eléctrodos de ouro com os três tratamentos térmicos anteriormente descritos. Os resultados de sorção medidos a baixas pressões foram correlacionados apenas com o MSMD enquanto que os resultados obtidos a altas pressões foram correlacionados com 4 modelos, o MSMD, a Equação de Flory-Huggins e ainda duas modificações a estes modelos.

Baixas pressões

Uma vez que PLA 98:2 apresenta diferentes percentagens de cristalinidade de acordo com o tratamento térmico efectuado, a sorção dos gases apresentada é a sorção em PLA 98:2 amorfo, que foi obtida segundo a equação seguinte:

$$C_a = \frac{C}{\theta_a} \quad (\text{V.4})$$

onde C_a é a sorção na fase amorfa, C é a sorção medida experimentalmente no polímero semi-cristalino e θ_a é a fracção volúmica de polímero amorfo. De acordo com os resultados das análises térmicas apresentados anteriormente, as fracções volúmicas de PLA 98:2 amorfo são de 0,80, 0,90 e 0,95 para os tratamentos de recozimento, fusão e arrefecimento rápido e fusão e arrefecimento lento, respectivamente. Esta correcção deve-se ao facto de as regiões cristalinas não acomodarem moléculas de gás.

As isotérmicas de sorção obtidas para o dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 98:2 amorfo a diferentes pressões estão apresentadas da Figura V.22 à Figura V.25 e nas Tabelas D.15 a D.19 para o PLA 98:2 recozido e nas Tabelas

D.20 à Tabela D.23 para PLA 98:2 fundido. Tal como foi observado para o PLA 80:20, verificou-se também que para o PLA 98:2 ambos os tratamentos térmicos por fusão apresentam sorções muito semelhantes, dentro do erro experimental. Desta forma, os resultados aqui apresentados são simplesmente denotados como PLA recozido e fundido. A sorção da água foi medida apenas até 90 % da pressão de vapor da água à temperatura de medida, de forma a evitar a condensação. A análise das figuras indica que todos os sorbatos estudados apresentam isotérmicas côncavas, excepto o vapor de água que tem um comportamento linear com a pressão. Para os dois protocolos térmicos, o vapor de água é o sorbato mais solúvel no filme, seguido do dióxido de carbono, depois o etileno, oxigénio e finalmente o azoto, seguindo a ordem de condensabilidade. Tal como no caso do PLA 80:20, não foi possível medir a sorção de azoto em PLA 98:2 fundido uma vez que ela é inferior ao limite de detecção do método, $0,05 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$. Também o oxigénio apresenta uma sorção muito baixa em PLA 98:2 fundido e para pressões inferiores a 0,4 bar é inferior ao limite de detecção do método. Este facto pode ser visualizado na Figura V.24 onde a linha a tracejado indica o limite de detecção do método.

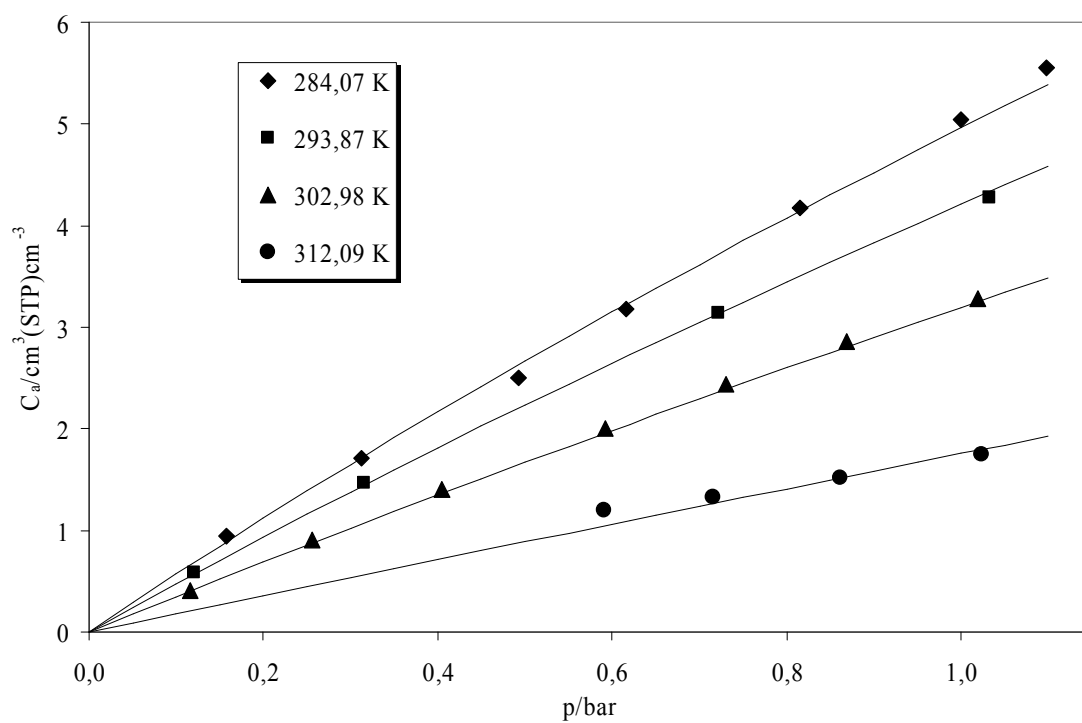
Comparando a sorção entre os dois tratamentos térmicos para o PLA 98:2, o dióxido de carbono apresenta a mesma sorção em PLA 98:2 recozido e fundido, excepto à temperatura mais baixa onde a sorção em PLA 98:2 fundido é ligeiramente mais elevada do que em PLA 98:2 recozido. Este facto indica que a sorção de dióxido de carbono não é significativamente afectada pelo tratamento térmico. O mesmo se pode concluir para o vapor de água, visto que os resultados não indicam uma variação significativa da sua sorção entre ambos os tratamentos térmicos. Para o etileno verifica-se que a sorção em PLA 98:2 recozido é cerca de 15% superior à sorção em PLA 98:2 fundido, para todas as temperaturas. Sobre os resultados obtidos para oxigénio e azoto em PLA 98:2 apenas se pode concluir que ambos são bastante mais solúveis em PLA 98:2 recozido do que em PLA 98:2 fundido, à semelhança do que se verificou no caso do PLA 80:20.

Os resultados experimentais de sorção de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 98:2 foram correlacionados pelo MSMD e as isotérmicas correspondentes estão representadas por linhas da Figura V.22 à Figura V.26, respectivamente, e os parâmetros do modelo para cada gás/vapor estudado estão apresentados na Tabela V.14 para o PLA 98:2 recozido e na Tabela V.15 para o PLA 98:2 fundido. Uma análise dos parâmetros do modelo indica que o etileno sorve essencialmente

em sítios do tipo Langmuir mantendo-se essa percentagem constante e igual a cerca de 80% para filmes sujeitos a ambos os protocolos térmicos, no intervalo de temperaturas em estudo. Embora a sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2 recozido e fundido seja muito semelhante, os mecanismos de sorção obtidos por aplicação do MSMD são diferentes, sendo a solubilidade do gás na matriz polimérica preferida no primeiro caso e a sorção em microcavidades no segundo. Provavelmente esta diferença deve-se ao efeito obstrutivo dos cristais de polímero em que a maior percentagem de cristalização do PLA 98:2 recozido impede as moléculas de gás se difundir entre microcavidades. O vapor de água apresenta preferencialmente uma sorção na matriz polimérica, independentemente do tratamento considerado, aumentando esta significativamente com a proximidade da temperatura de transição vítrea. O azoto e o oxigénio apresentam grandes desvios do MSMD em relação aos dados experimentais, pelo que a análise dos parâmetros do modelo não foi efectuada.

A influência da temperatura nas constantes da Lei de Henry em PLA 98:2 recozido e fundido estão apresentadas nas Figura V.27 e Figura V.28, respectivamente, para cada gás. Pelas figuras pode-se verificar que as entalpias de solubilização seguem a relação de van't Hoff.

a)



b)

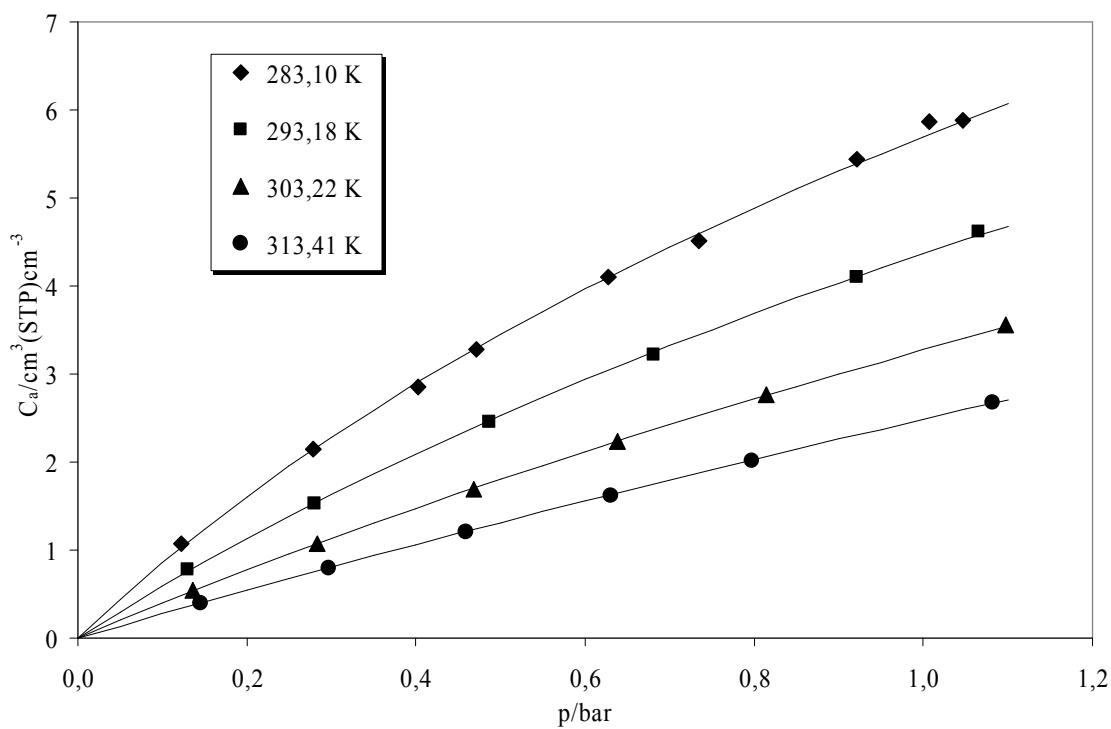


Figura V.22: Sorção do dióxido de carbono corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.

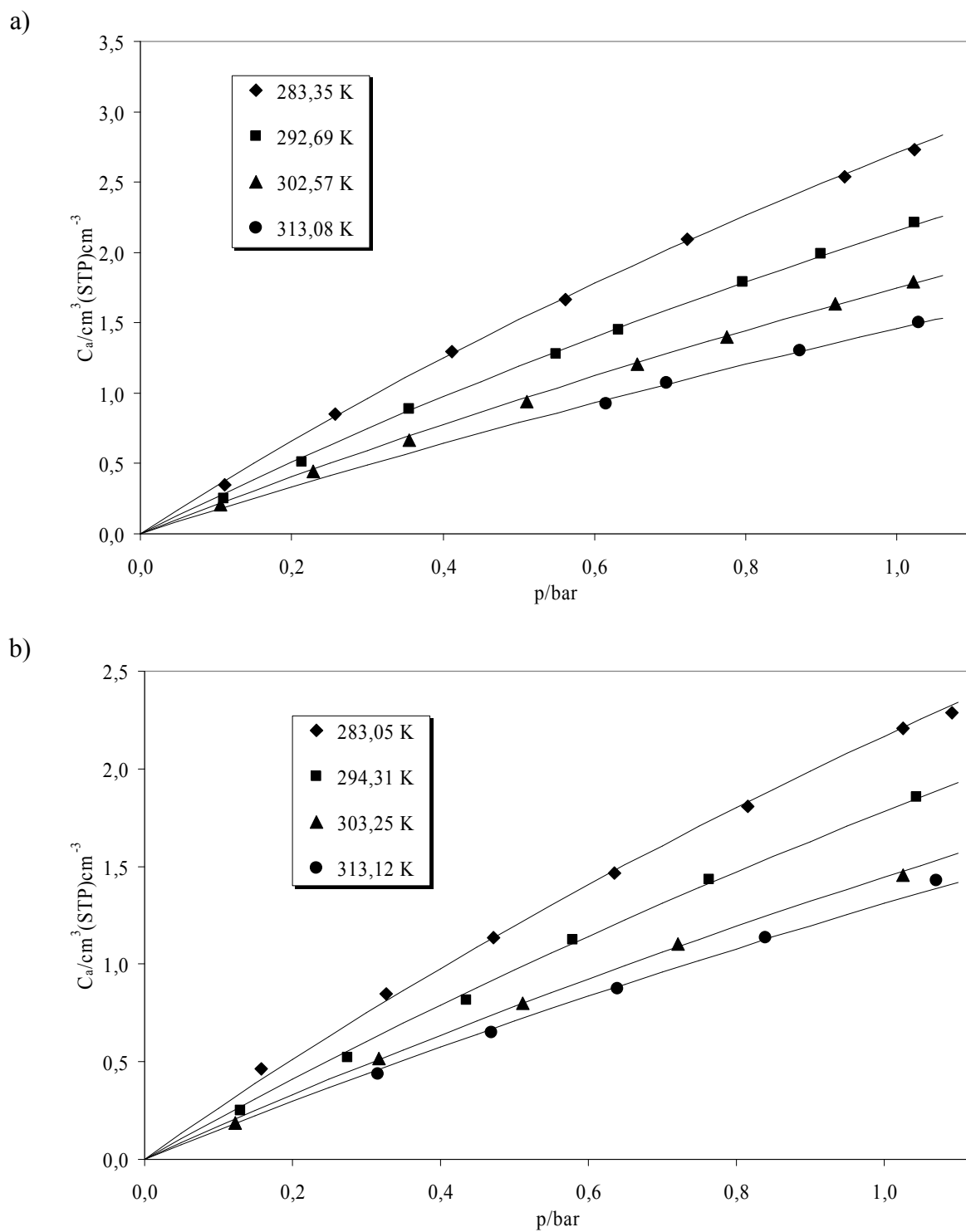


Figura V.23: Sorção de etileno corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.

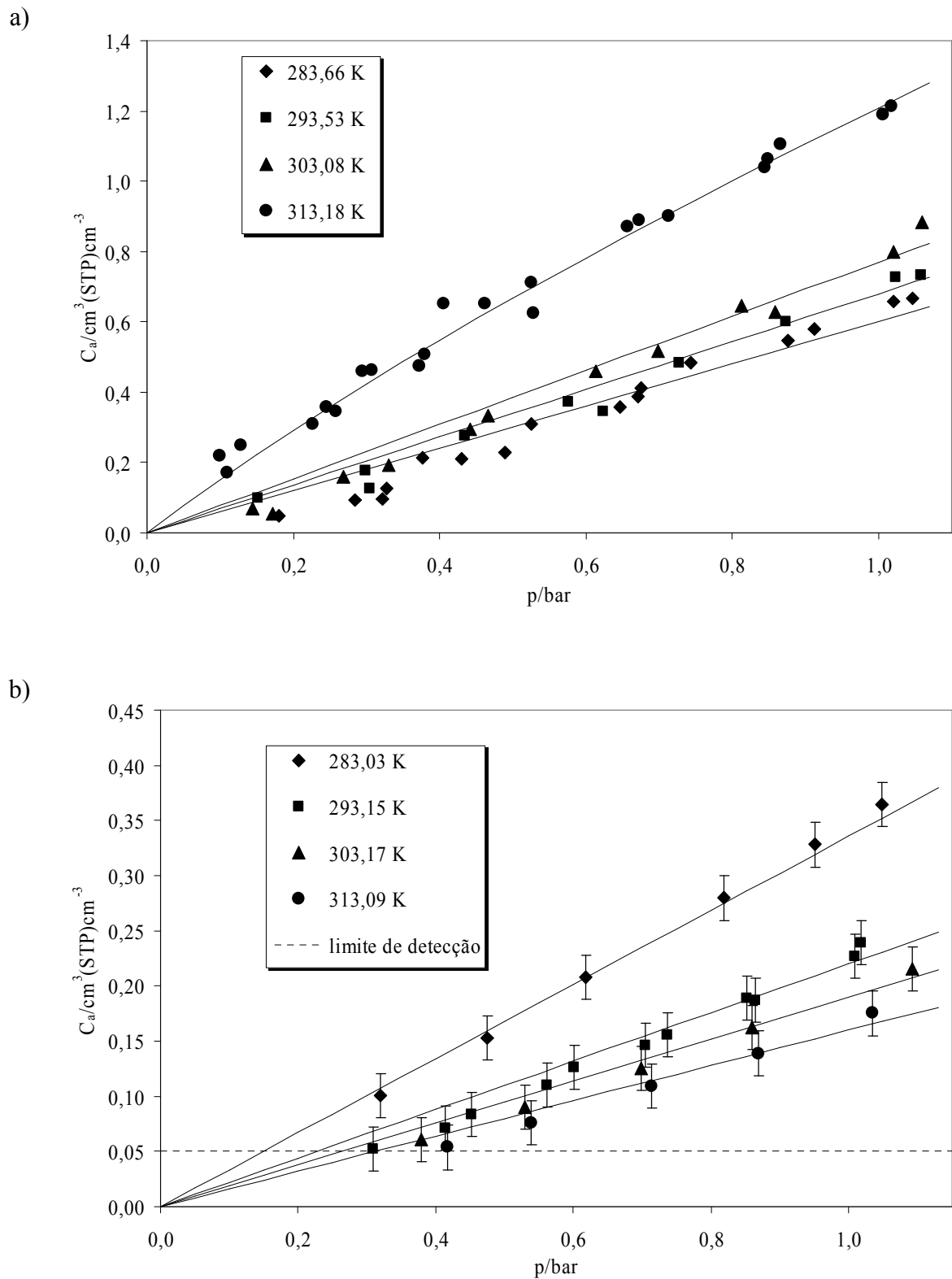


Figura V.24: Sorção de oxigênio corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.

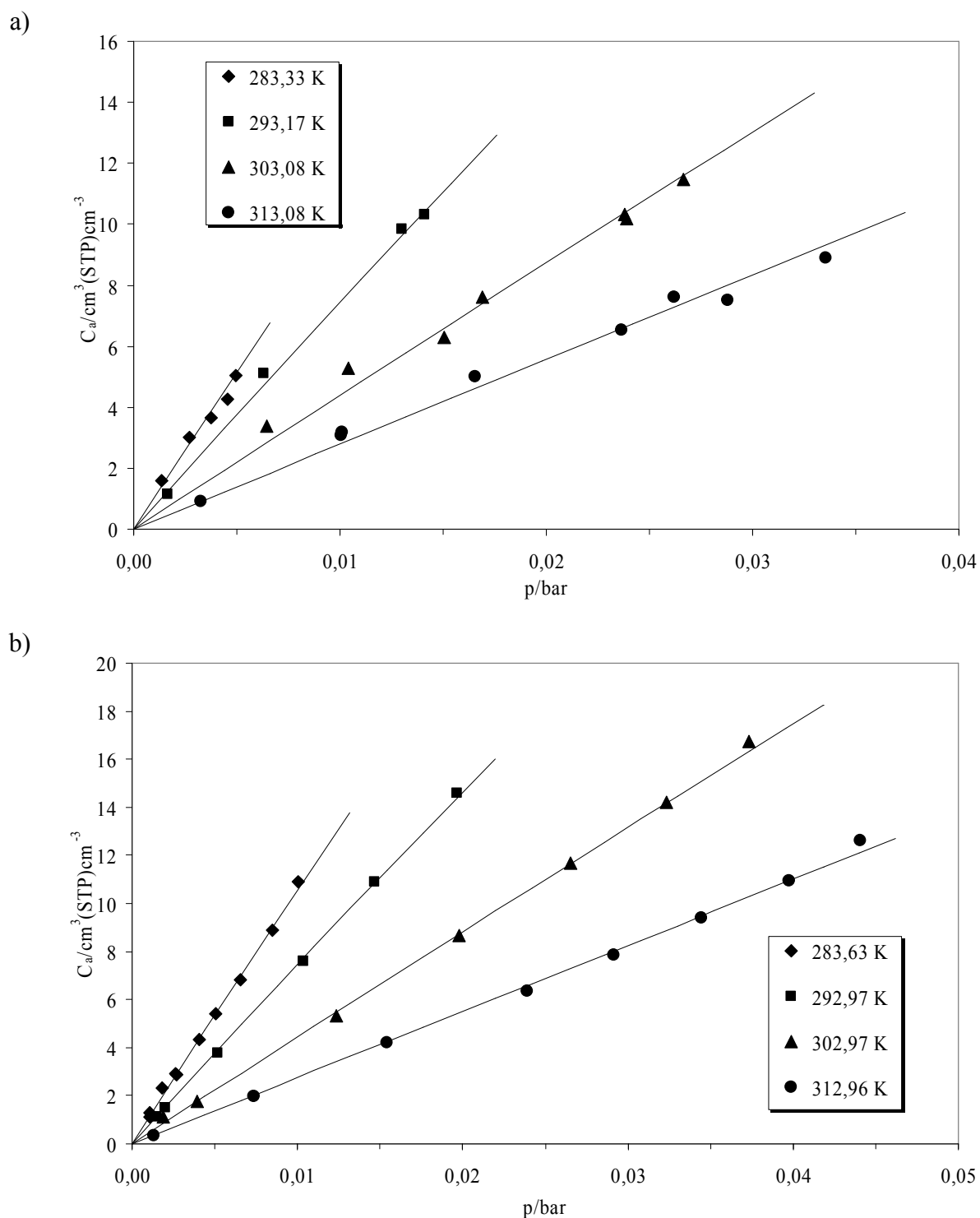


Figura V.25: Sorção de vapor de água corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido; b) Fundido.

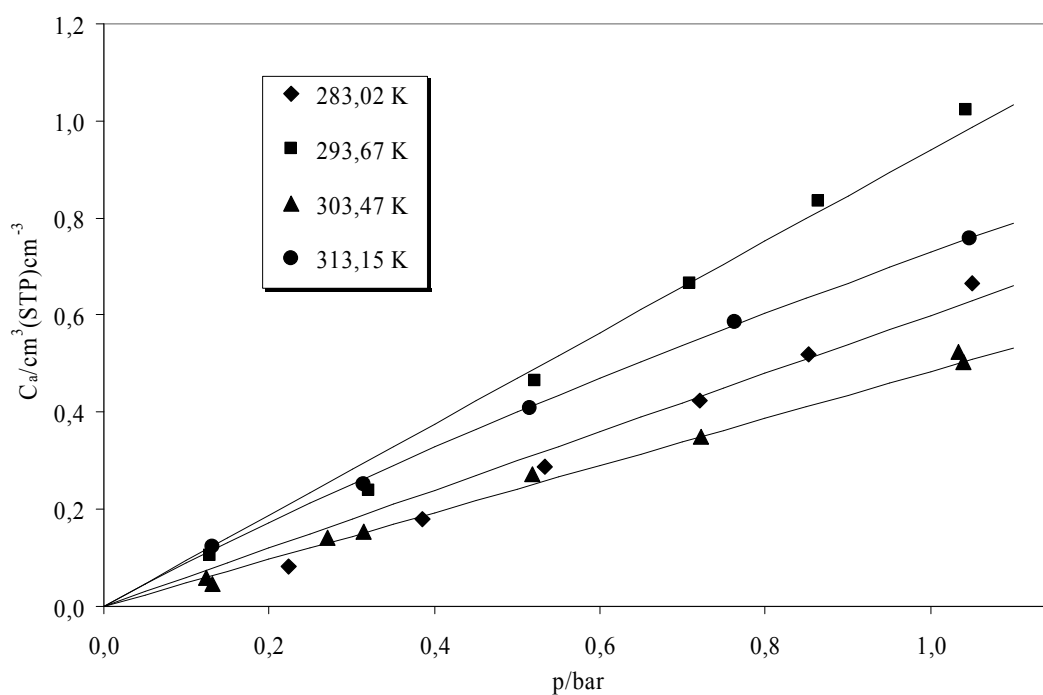


Figura V.26: Sorção de azoto corrigida em PLA 98:2 100 % amorfo: a) Recozido.

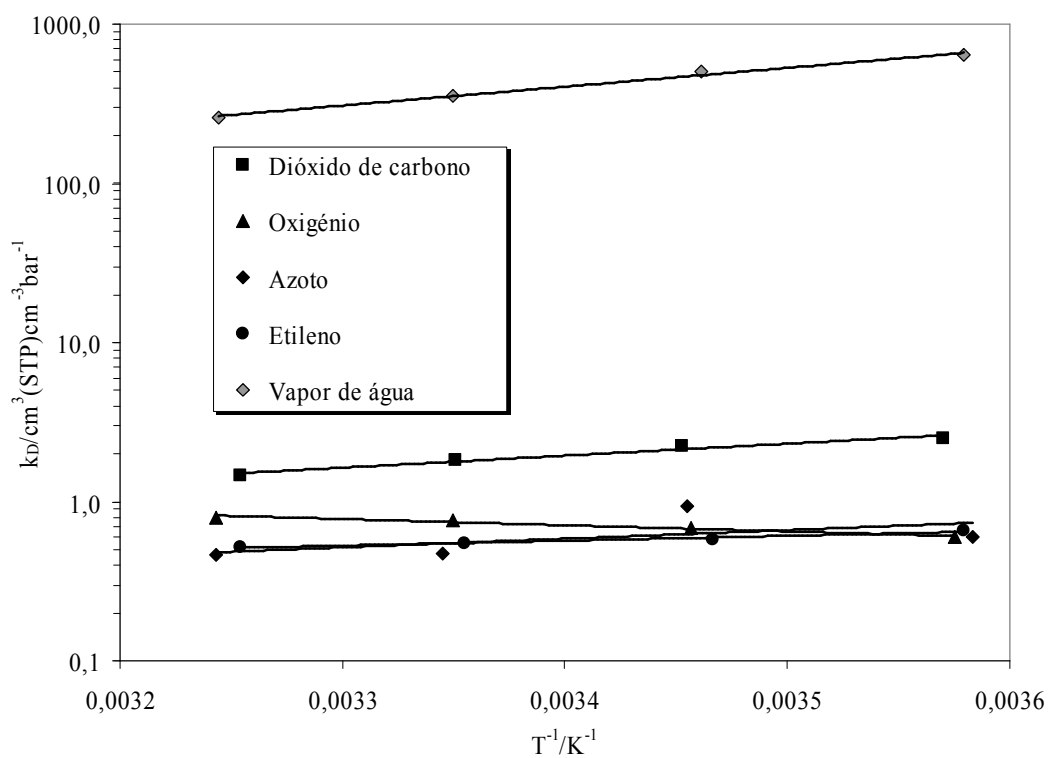


Figura V.27: Comparação das constantes de Henry do dióxido de carbono, etileno, oxigênio, vapor de água e azoto em PLA 98:2 recozido.

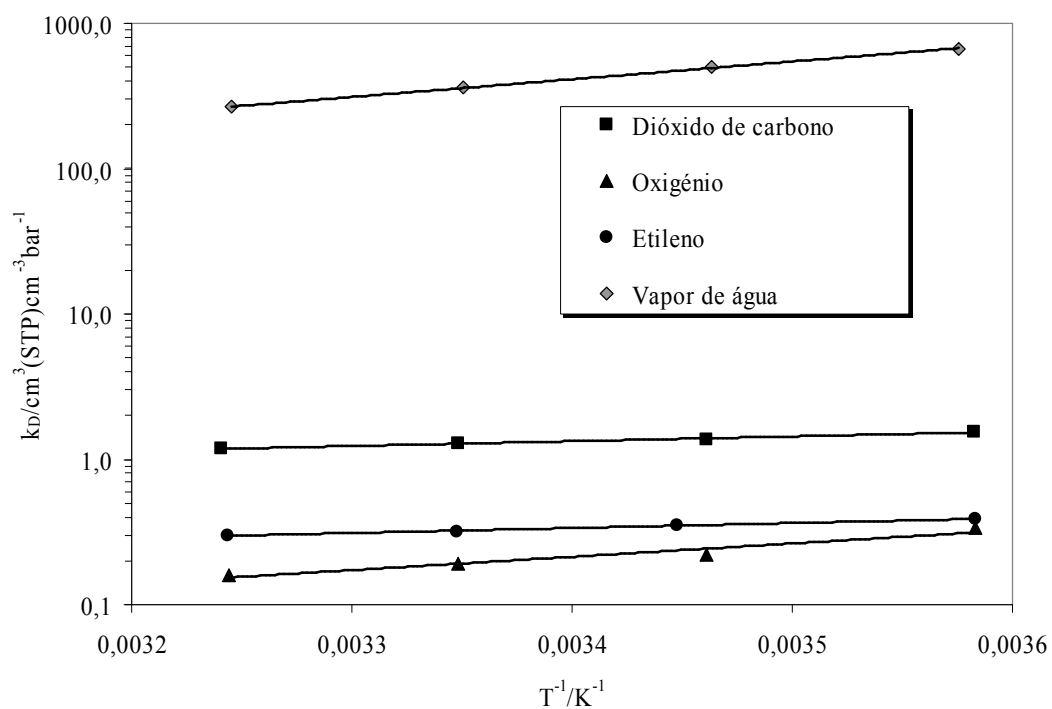


Figura V.28: Comparação das constantes de Henry do dióxido de carbono, etileno, oxigênio e vapor de água em PLA 98:2 fundido.

Tabela V.14: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 98:2 recozido.

T K	k_D $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	C'_H $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$	b bar^{-1}	C'_H*b $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	%Lang	AAD %
CO ₂						
284,07	2,50	9,50	0,35	3,32	57%	2,5
293,87	2,25	8,50	0,30	2,55	53%	1,8
302,98	1,84	7,00	0,24	1,68	48%	2,0
312,09	1,45	2,49	0,14	0,35	19%	5,1
C ₂ H ₄						
283,35	0,66	7,30	0,39	2,85	81%	1,9
292,69	0,58	6,20	0,34	2,11	78%	3,4
302,57	0,55	5,20	0,30	1,56	74%	2,2
312,08	0,52	4,30	0,28	1,20	70%	1,3
O ₂						
283,66	0,60					29,2
293,53	0,68					12,4
303,08	0,77					27,1
313,18	0,80	0,86	0,90	0,78	49%	6,7
N ₂						
283,02	0,60					19,0
293,67	0,94					8,8
303,47	0,47	0,63	0,02	0,01	3%	7,2
313,15	0,46	0,64	0,73	0,46	50%	2,1
H ₂ O						
283,33	640,00	52,00	7,80	405,60	39	6,7
293,17	500,00	40,00	6,50	260,00	34	4,5
303,08	355,00	26,71	3,26	87,03	20	6,0
313,08	260,00	12,81	1,49	19,08	7	5,7

T/K; $k_D/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$; b/bar^{-1} ; $C'_H b/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$.

Tabela V.15: Parâmetros de ajuste do MSMD para os diferentes gases estudados em PLA 98:2 fundido.

T K	k_D $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	C'_H $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$	b bar^{-1}	C'_H*b $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$	%Lang	AAD %
CO_2						
283,10	1,55	9,20	0,82	7,54	83%	1,4
293,18	1,37	7,98	0,60	4,80	78%	0,9
303,22	1,28	6,98	0,40	2,79	69%	0,5
313,41	1,19	6,70	0,24	1,61	57%	0,5
C_2H_4						
283,05	0,39	7,90	0,29	2,29	85%	3,1
294,31	0,35	7,15	0,25	1,79	84%	3,7
303,25	0,32	5,85	0,24	1,39	81%	2,6
313,12	0,30	5,40	0,23	1,24	81%	2,4
H_2O						
283,63	670,00	50,00	8,30	415,00	38	3,8
292,97	497,00	39,60	6,70	265,32	35	1,7
302,97	362,00	25,90	3,24	83,92	19	4,7
312,96	265,00	12,80	0,80	10,24	4	3,2

T/K; $k_D/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$; b/ bar^{-1} ; $C'_H b/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$.

Foi também utilizado o modelo de GAB para correlacionar os dados experimentais de sorção obtidos para o vapor de água em PLA 98:2 recozido e fundido. As linhas na Figura V.29 representam o modelo de GAB e a Tabela V.16 apresenta os parâmetros deste modelo para o PLA 98:2 recozido e fundido. Em ambos os casos, este modelo não permite melhorar significativamente a correlação dos resultados experimentais em relação ao MSMD, 4,0% em comparação com 4,5%, como já acontecia para o PLA 80:20.

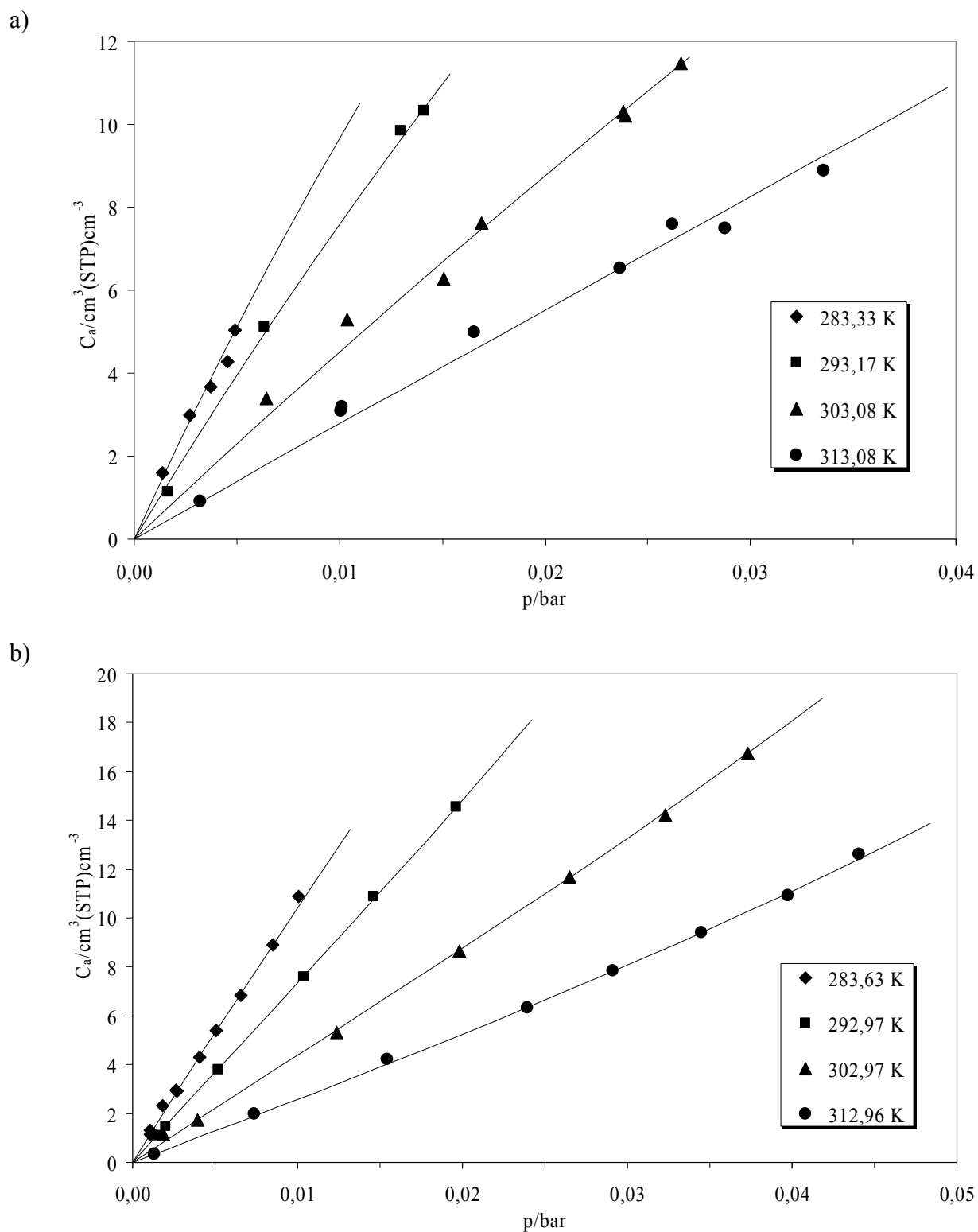


Figura V.29: Sorção de vapor de água corrigida em PLA 98:2 utilizando o modelo de GAB: a) Recozido; b) Fundido.

Tabela V.16: Parâmetros de ajuste do modelo de GAB para vapor de água em PLA 98:2 recozido e fundido.

T K	C _m cm ³ (STP)cm ⁻³	k' bar ⁻¹	A	% μvoid	AAD %
PLA 98:2 recozido					
283,33	56,00	0,04	6,50	82	5,9
293,17	55,20	0,07	5,35	76	5,4
303,08	54,20	0,11	3,30	63	5,1
313,08	52,80	0,17	2,30	48	5,6
PLA 98:2 fundido					
283,63	43,46	0,12	2,64	53	3,7
292,97	38,74	0,20	2,21	45	0,6
302,97	28,00	0,29	2,31	42	4,0
312,96	23,40	0,43	1,85	28	1,8

Altas pressões

A sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 foi medida a temperaturas entre 303,5 e 323,8 K e a pressões até 51,70 bar. Como já foi discutido atrás, o PLA 98:2 é semi-cristalino com cerca de 20 % de cristalinidade pelo tratamento por recozimento, 10 % de cristalinidade pelo tratamento por fusão e arrefecimento lento e 5 % de cristalinidade pelo tratamento por fusão e arrefecimento brusco. Assim, os resultados experimentais de sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 na fase amorfa foram calculados segundo a Equação V.4.

A Figura V.30 a), b) e c) apresenta os resultados de sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 recozido, fundido e arrefecido lentamente e fundido e arrefecido bruscamente, respectivamente. Estes resultados encontram-se tabelados no Apêndice D, Tabelas D.24 a D.26, respectivamente. As isotérmicas de sorção obtidas apresentam uma forma ligeiramente côncava na gama de pressões estudada. No entanto, no caso do PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente, onde a cristalinidade é mais baixa que o PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente, é possível detectar uma ligeira curvatura convexa em

relação ao eixo da pressão, acima de 40 bar. Visto que a cristalinidade actua como um agente reticulante virtual evitando que o polímero inche, uma menor cristalinidade pode ocasionar um inchamento do filme a altas pressões. A sorção em PLA 98:2 recozido é maior que a sorção no PLA 98:2 segundo os dois protocolos de fusão. A sorção em PLA 98:2 recozido é cerca de 19 a 44 % superior ao fundido/arrefecido lentamente e cerca de 22 a 29 % superior ao fundido/arrefecido bruscamente. Os resultados de sorção obtidos para os protocolos de fusão são semelhantes indicando que o arrefecimento não diferencia significativamente a sorção do CO₂ em PLA 98:2 mesmo na região de altas pressões. Por exemplo, a sorção no filme fundido/arrefecido lentamente é ligeiramente superior, cerca de 3 %, do que a sorção no filme fundido/arrefecido bruscamente a 303,2 K. No entanto, a temperaturas superiores, a sorção em PLA 98:2 fundido/arrefecido bruscamente é ligeiramente superior, cerca de 6 % a 313,2 K e 10 % a 323,2 K, à sorção no filme fundido/arrefecido lentamente.

Os resultados da sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 foram correlacionados pelo MSMD e estão representadas por linhas na Figura V.30. Os parâmetros do MSMD estão apresentados na Tabela V.17. Este modelo correlaciona muito bem os resultados de sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2 para os três tratamentos térmicos, com um desvio absoluto médio total de 1,7 % para o PLA 98:2 recozido, 2,7 % para o PLA 98:2 fundido/arrefecido lentamente e 2,9 % para o PLA 98:2 fundido/arrefecido bruscamente. A sorção a altas pressões ocorre principalmente em microcavidades, independentemente do tratamento térmico efectuado ao polímero, tal como já se tinha concluído para baixas pressões.

A equação de Flory-Huggins foi também utilizada para correlacionar os resultados experimentais de sorção de CO₂ em PLA 98:2. As linhas apresentadas nas Figura V.31 mostram a equação de Flory-Huggins ajustada aos resultados experimentais medidos. A Tabela V.18 apresenta os parâmetros de interacção ajustados aos resultados pela equação de Flory-Huggins. Esta equação não correlaciona satisfatoriamente os resultados experimentais de sorção de dióxido de carbono em PLA 98:2, tendo-se obtido um desvio absoluto médio total de 29,5 %. A sorção de gases com este modelo apresenta sempre uma concavidade virada para cima em todo o intervalo de pressão, enquanto que a sorção medida experimentalmente apresenta apenas uma ligeira concavidade virada para cima entre os 40 e 50 bar.

Os parâmetros de ajuste do MSMD Flory-Huggins/Langmuir estão apresentados na Tabela V.19 e as linhas na Figura V.32 indicam que este modelo correlaciona aos resultados experimentais de sorção com um desvio absoluto médio total de 4,0 %, bastante inferior ao apresentado pelo modelo de Flory-Huggins

Os resultados da correlação utilizando a modificação sugerida por Qian *et al.* (1991a, 1991b) estão apresentados na Figura V.33. Os parâmetros de interação binários ajustados estão apresentados na Tabela V.20 e o desvio absoluto médio total é de 9,2 %, indicando novamente que embora este modelo apresente um maior número de parâmetros de ajuste, ele não apresenta melhores resultados do que os modelos mais simples.

Desta forma podemos concluir que no caso da sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2 a altas pressões o modelo que melhor correlaciona os dados experimentais é o MSMD, pois não existe uma evidência de inchamento do polímero.

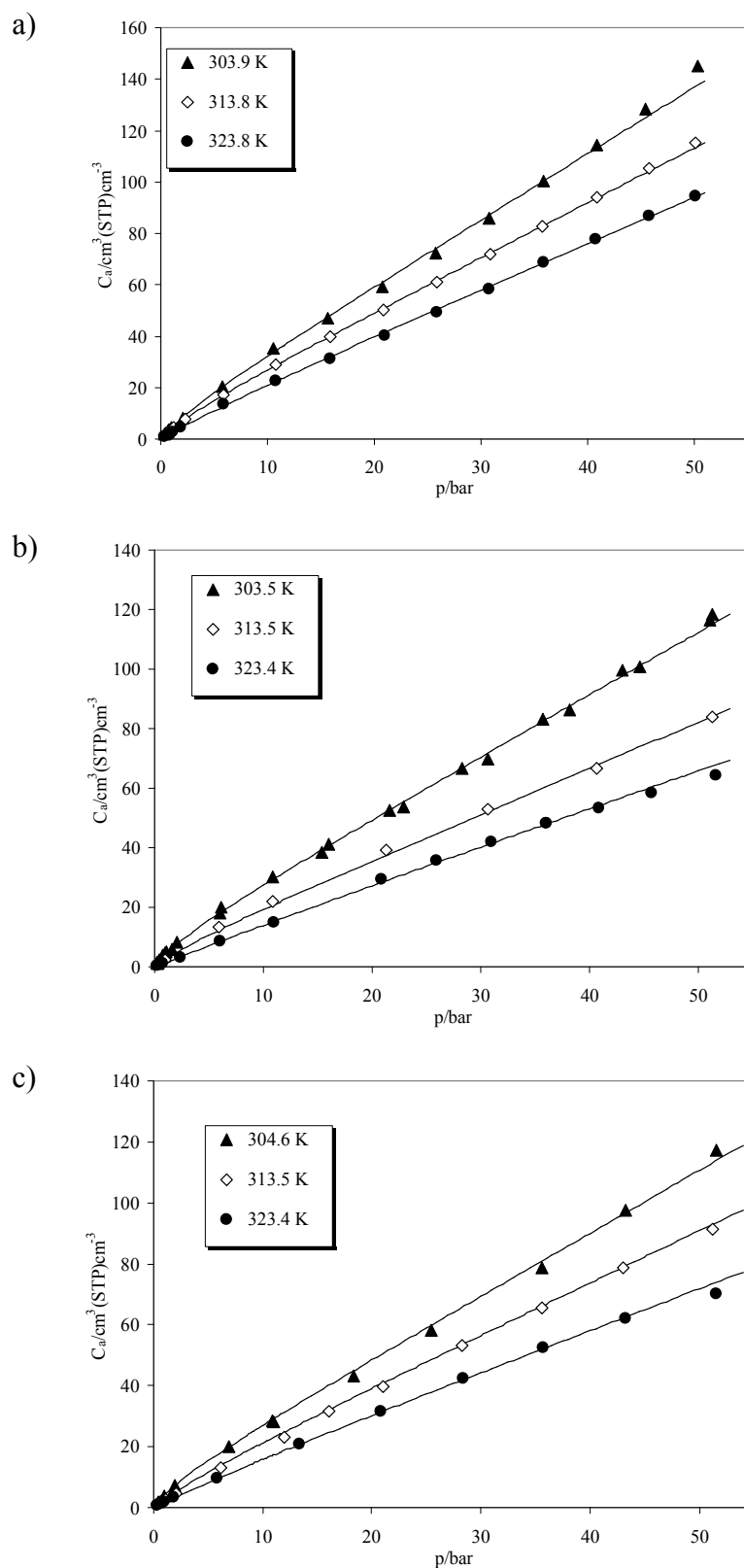


Figura V.30: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são MSMD.

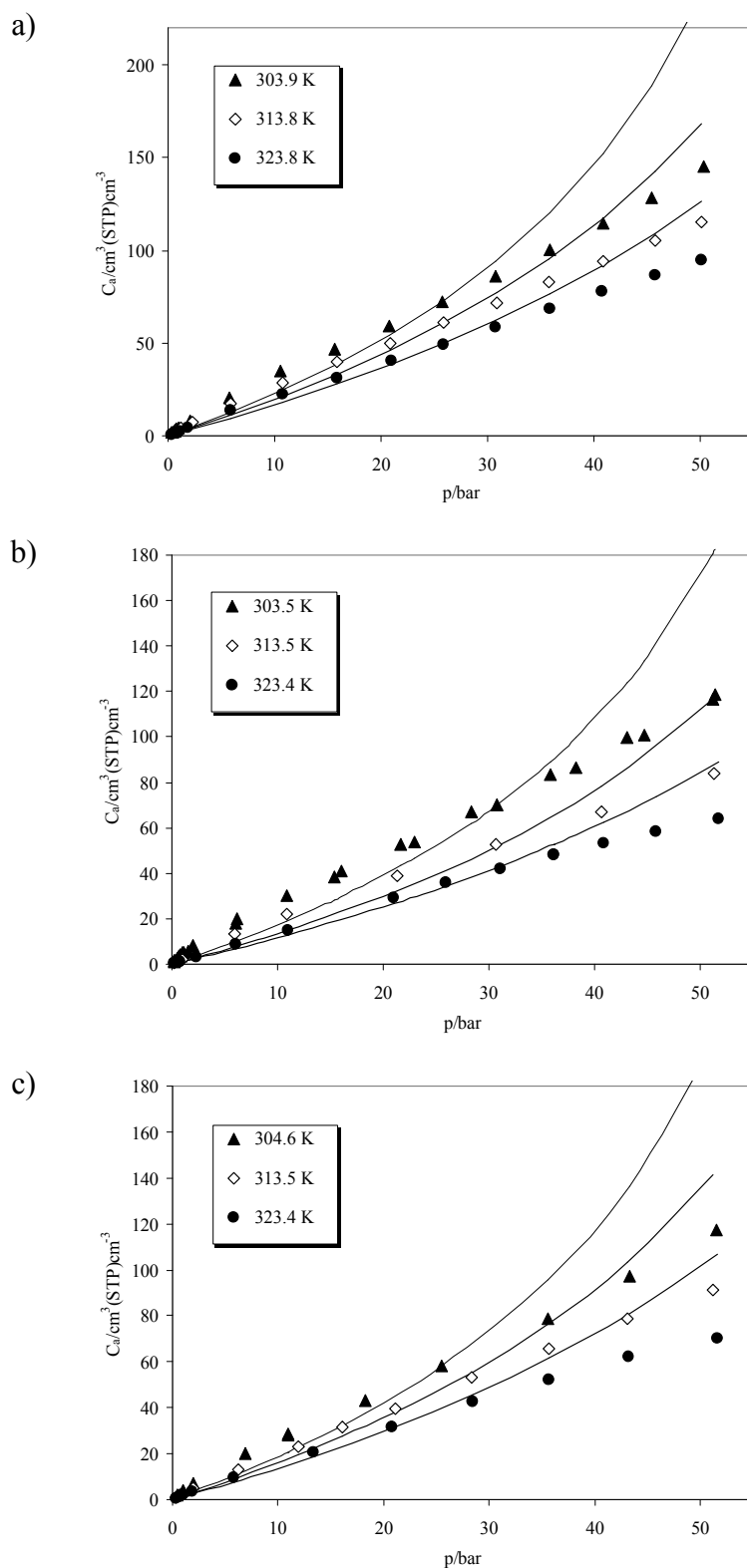


Figura V.31: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são equação de Flory-Huggins.

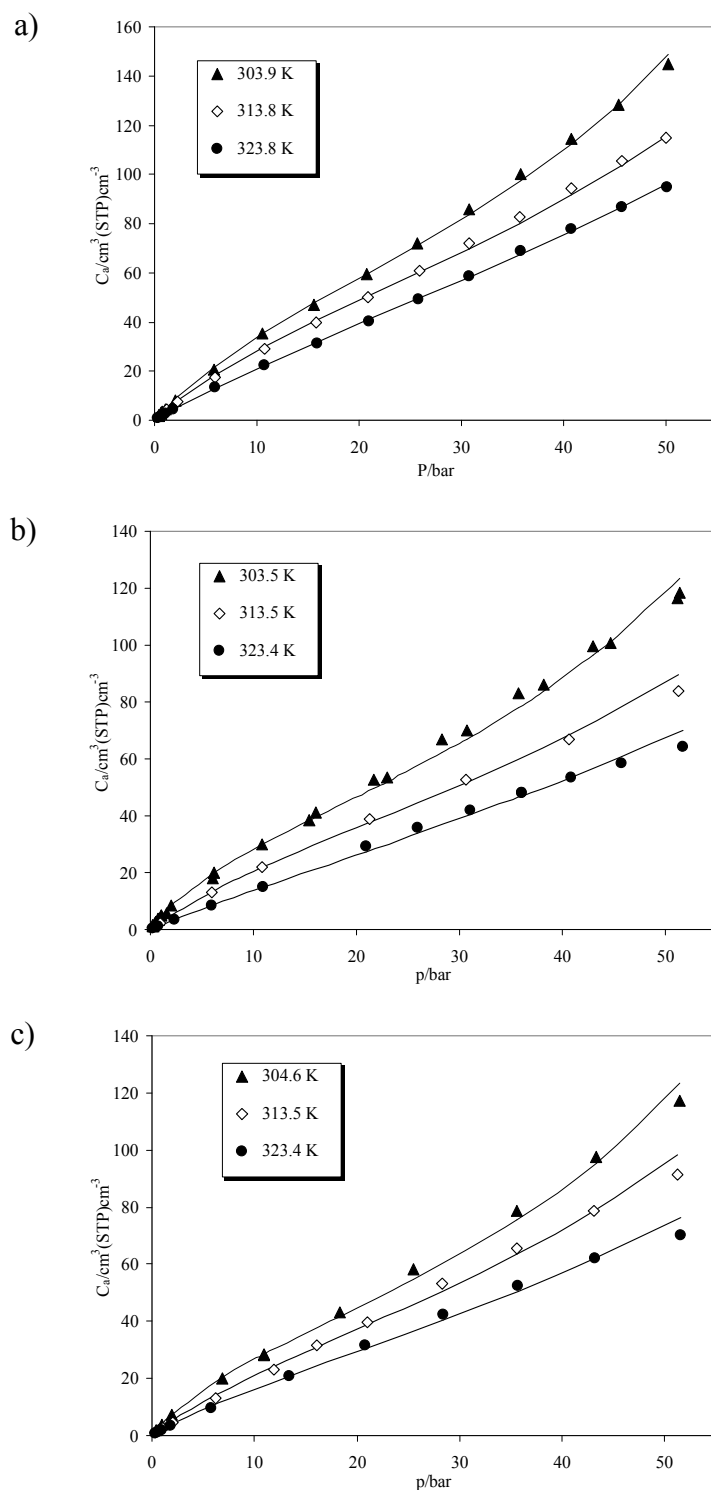


Figura V.32: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são MSMD Flory-Huggins/Langmuir.

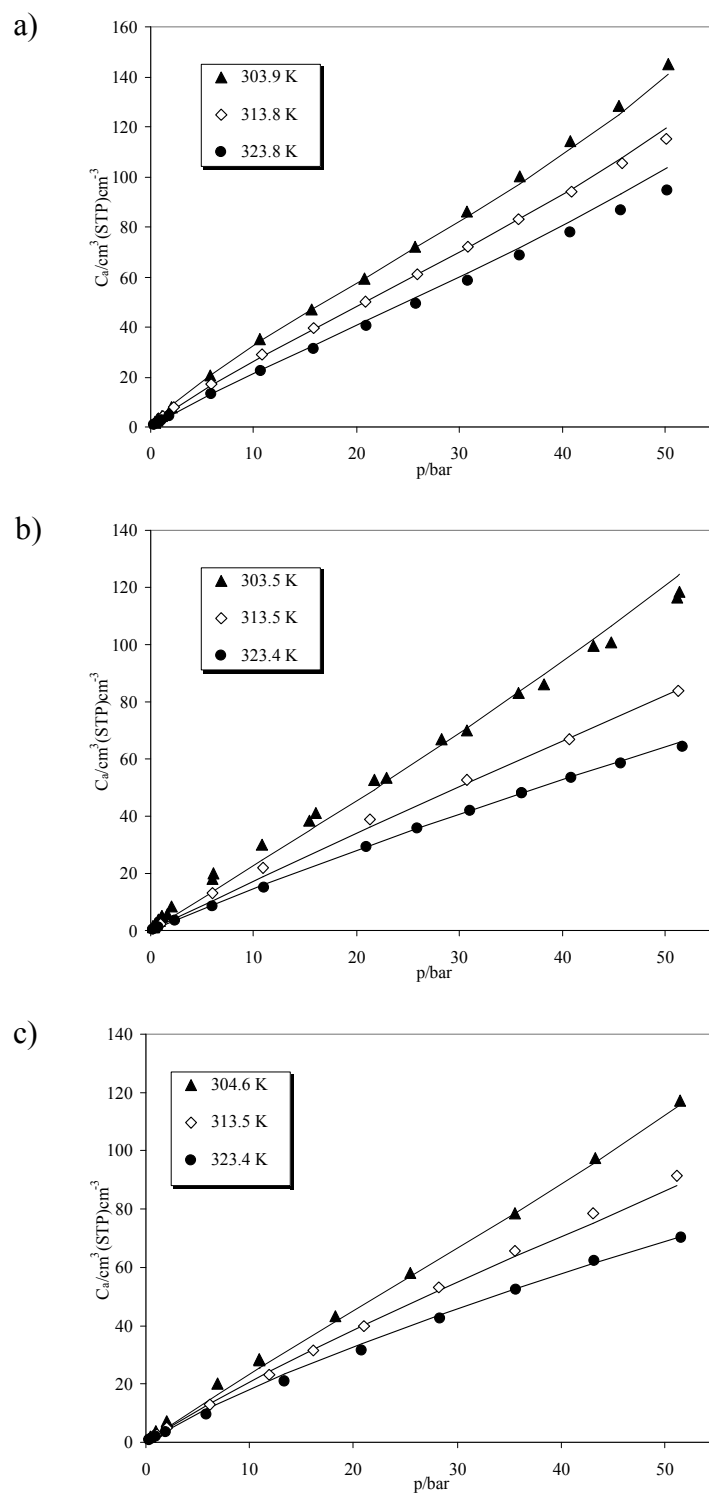


Figura V.33: Sorção do dióxido de carbono em PLA 98:2: a) Recozido a 336 K; b) Fundido e arrefecido lentamente; c) Fundido e arrefecido bruscamente. As linhas são equação de Flory-Huggins segundo a modificação de Qian *et al.* (1991a e 1991b).

Tabela V.17: Parâmetros do MSMD para o PLA 98:2.

	PLA 98:2 Recozido			PLA 98:2 Fundido (1)			PLA 98:2 Fundido (2)		
T	303,9	313,8	323,8	303,5	313,5	323,4	304,6	313,5	323,4
k_D	2,57	2,12	1,78	2,08	1,53	1,25	2,05	1,70	1,35
C'_H	9,16	7,90	5,79	9,00	6,20	4,87	8,69	6,50	5,50
b	0,26	0,25	0,11	0,28	0,17	0,04	0,30	0,18	0,07
C'_Hb	2,36	1,96	0,62	2,51	1,08	0,20	2,61	1,17	0,38
%Lang.	48	48	26	55	41	13	56	41	22
AAD %	2,0	1,4	1,6	2,7	3,1	2,2	2,3	3,8	2,7

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente;
T/K; $k_D/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$; b/bar^{-1} ; $C'_H b/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}\text{bar}^{-1}$.

Tabela V.18: Parâmetros de interação da equação de Flory-Huggins para o PLA 98:2

	T/K	χ	AAD %
PLA 98:2 Recozido	303,9	0,06	31,1
	313,8	0	25,7
	323,8	-0,01	18,5
PLA 98:2 Fundido (1)	303,5	0,38	45,9
	313,5	0,37	31,6
	323,4	0,36	17,9
PLA 98:2 Fundido (2)	304,6	0,22	37,7
	313,5	0,21	30,5
	323,4	0,20	26,6

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente;
Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente.

Tabela V.19: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir para o PLA 98:2.

	T/K	χ	C'H/cm ³ (STP)cm ⁻³	b/bar ⁻¹	AAD %
PLA 98:2 Recozido	303,9	0,66	54,91	0,06	2,9
	313,8	0,62	48,42	0,06	3,2
	323,8	0,58	56,71	0,03	1,1
PLA 98:2 Fundido (1)	303,5	0,79	31,14	0,12	6,8
	313,5	0,77	28,93	0,06	5,6
	323,4	0,75	26,00	0,03	4,1
PLA 98:2 Fundido (2)	304,6	0,71	28,43	0,12	3,3
	313,5	0,67	26,32	0,07	5,3
	323,4	0,65	19,33	0,07	3,8

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente

Tabela V.20: Parâmetros de ajuste utilizando a equação de Flory-Huggins com a sugestão de Qian *et al.* (1991a e 1991b) em PLA 98:2.

Polymer	T/K	d ₀	d ₁	d ₂	b ₁	b ₂	AAD %
PLA 98:2 Recozido	303,9						2,1
	313,8	24,77	1,54	-4,23	3,69	-5,99	3,0
	323,8						4,6
PLA 98:2 Fundido (1)	303,5						28,8
	313,5	-204,36	5,37	36,40	-1,60	0,60	13,7
	323,4						2,9
PLA 98:2 Fundido (2)	304,6						14,7
	313,5	-197,90	5,51	35,19	-1,40	0,34	7,4
	323,4						5,3

Fundido (1) – Fundido e arrefecido lentamente; Fundido (2) – Fundido e arrefecido bruscamente

8 Comparação de Sorção em PLA 80:20 e PLA 98:2

Pretende-se neste sub-capítulo efectuar comparações, e se possível extrair conclusões, sobre a sorção dos gases estudados nos filmes de PLA 80:20 e PLA 98:2 a baixas pressões e altas pressões, considerando os tratamentos térmicos efectuados.

Na Figura V.34, são apresentadas as comparações para a sorção medida do CO₂ a baixas pressões nos quatro filmes de PLA estudados às quatro temperaturas. Pode-se constatar que a sorção do CO₂ até 1 bar é maior em PLA 98:2 do que em PLA 80:20 para o mesmo tratamento térmico, indicando que nesta gama de pressões a sorção do CO₂ em PLA é afectada pela quantidade relativa dos isómeros L e D. Excepção para a temperatura mais baixa, 283 K, onde a sorção do CO₂ é semelhante para o PLA 98:2 e PLA 80:20 recozidos e para a temperatura mais elevada, 313K, onde a sorção do CO₂ em ambos os filmes de PLA fundidos são também iguais. Em relação ao protocolo térmico a que o filme foi sujeito, pode-se verificar que os filmes recozidos apresentam de uma forma geral uma sorção maior de CO₂ do que os filmes fundidos. No caso do PLA 98:2, às duas temperaturas intermédias, os valores de sorção dos filmes recozido e fundido são praticamente iguais. Na Figura V.35 é apresentada a comparação da sorção do CO₂ a altas pressões nos 6 filmes de PLA estudados. Pode-se imediatamente verificar a diferença na forma das isotérmicas do PLA 80:20 e do PLA 98:2, qualquer que seja o tratamento térmico. As primeiras apresentam uma forma marcadamente convexa para as pressões mais elevadas, indicando a ocorrência de inchamento, enquanto que as segundas apresentam um comportamento quase linear com a pressão. Tal como já foi mencionado, esta diferença de comportamento é provavelmente devida à presença de cristalites nos filmes de PLA 98:2 que podem restringir a mobilidade da cadeia actuando como agentes de reticulação, impedindo o inchamento e também diminuindo o volume livre disponível para o sorbato se alojar. Os resultados obtidos indicam que a sorção em PLA 80:20 não é significativamente afectada pelos tratamentos térmicos efectuados, especialmente a 313 e 323 K, enquanto que para PLA 98:2 a sorção do CO₂ apresenta valores mais elevados no filme recozido do que nos filmes fundidos. Podemos assim concluir que a sorção do CO₂ em PLA depende essencialmente da percentagem relativa do isómero L, pois a partir de uma determinada pressão a sorção em PLA 80:20 é maior do que em PLA 98:2, independente do tratamento

térmico. Assim, para pressões superiores a 40 bar, a sorção é fortemente dependente da percentagem de isómero L, sendo o tratamento térmico do filme menos importante.

No caso do etileno, a comparação da sorção para os 4 filmes estudados a baixas pressões é apresentada na Figura V.36. É claro nesta figura que o etileno apresenta uma sorção mais elevada em PLA 80:20 do que em PLA 98:2, o que indica que sorção deste gás depende essencialmente da percentagem do isómero L no polímero em toda a gama de pressões e não apenas para pressões elevadas como acontece com o CO₂. Por outro lado, o tratamento térmico também influencia a sorção deste gás, uma vez que sua sorção é sempre mais elevada em filmes recozidos do que em filmes fundidos. Apenas para a temperatura mais elevada, 313 K, a sorção em PLA 80:20 recozido diminui significativamente e a sorção do etileno nos diferentes filmes estudados torna-se semelhante. Este facto indica que possivelmente para temperaturas superiores a 313 K a sorção do etileno em PLA é independente da percentagem relativa dos isómeros L:D e também do tratamento térmico efectuado ao filme.

No caso do oxigénio, o factor que mais condiciona a sua sorção é o tratamento térmico e não a percentagem de isómero L. Na Figura V.37, pode-se ver que os dois filmes de PLA fundidos apresentam valores de sorção de oxigénio muito próximos e bastante diferentes dos valores de sorção obtidos para os dois filmes recozidos, sendo a sorção em filmes recozidos sempre superior à dos filmes fundidos.

A sorção do vapor de água em PLA 98:2 é independente do tratamento térmico efectuado ao filme (Figura V.38). Em relação ao PLA 80:20 fundido, os valores de sorção medidos são semelhantes aos obtidos para PLA 98:2. Para o PLA 80:20 recozido a sorção varia com o tratamento térmico, sendo superior ao PLA 98:2 e PLA 80:20 fundido para 283 K, igual para 293 K e inferior para 303 K e 313 K.

O azoto apresenta valores de sorção muito baixos para o PLA 98:2 com os dois protocolos térmicos estudados neste trabalho, pelo que a percentagem relativa de isómero L:D afecta significativamente a sorção deste gás (Figura V.39). Ainda, o tratamento de fusão diminui consideravelmente a sorção de N₂ em PLA 80:20, facto que não se verifica em PLA 98:2. Pode-se assim concluir que no PLA 80:20 o tratamento térmico do filme influencia a sorção.

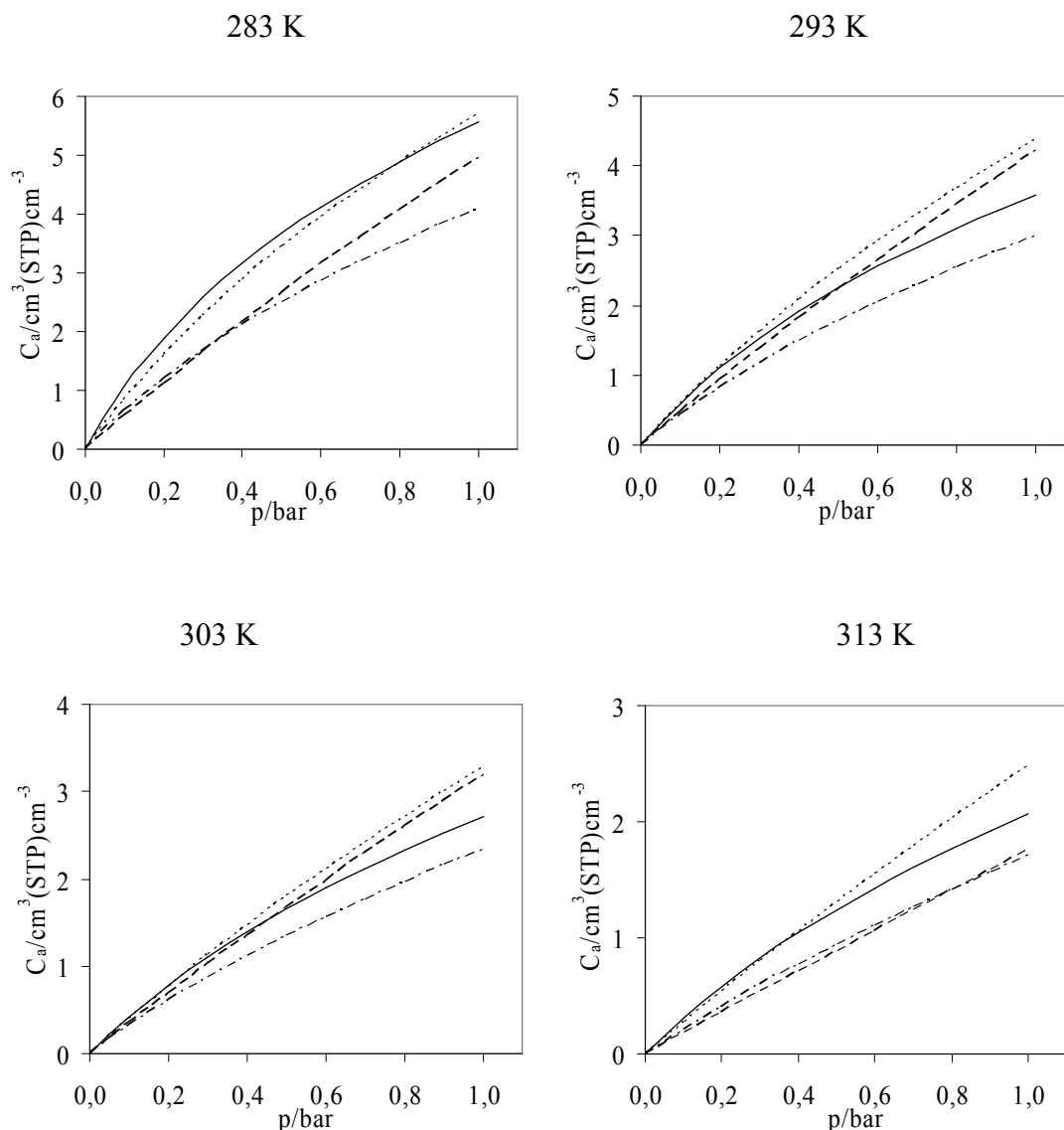


Figura V.34: Comparação da sorção de dióxido de carbono até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (---) PLA 80:20 fundido, (- - -) PLA 98:2 recozido e (- - - -) PLA 98:2 fundido.

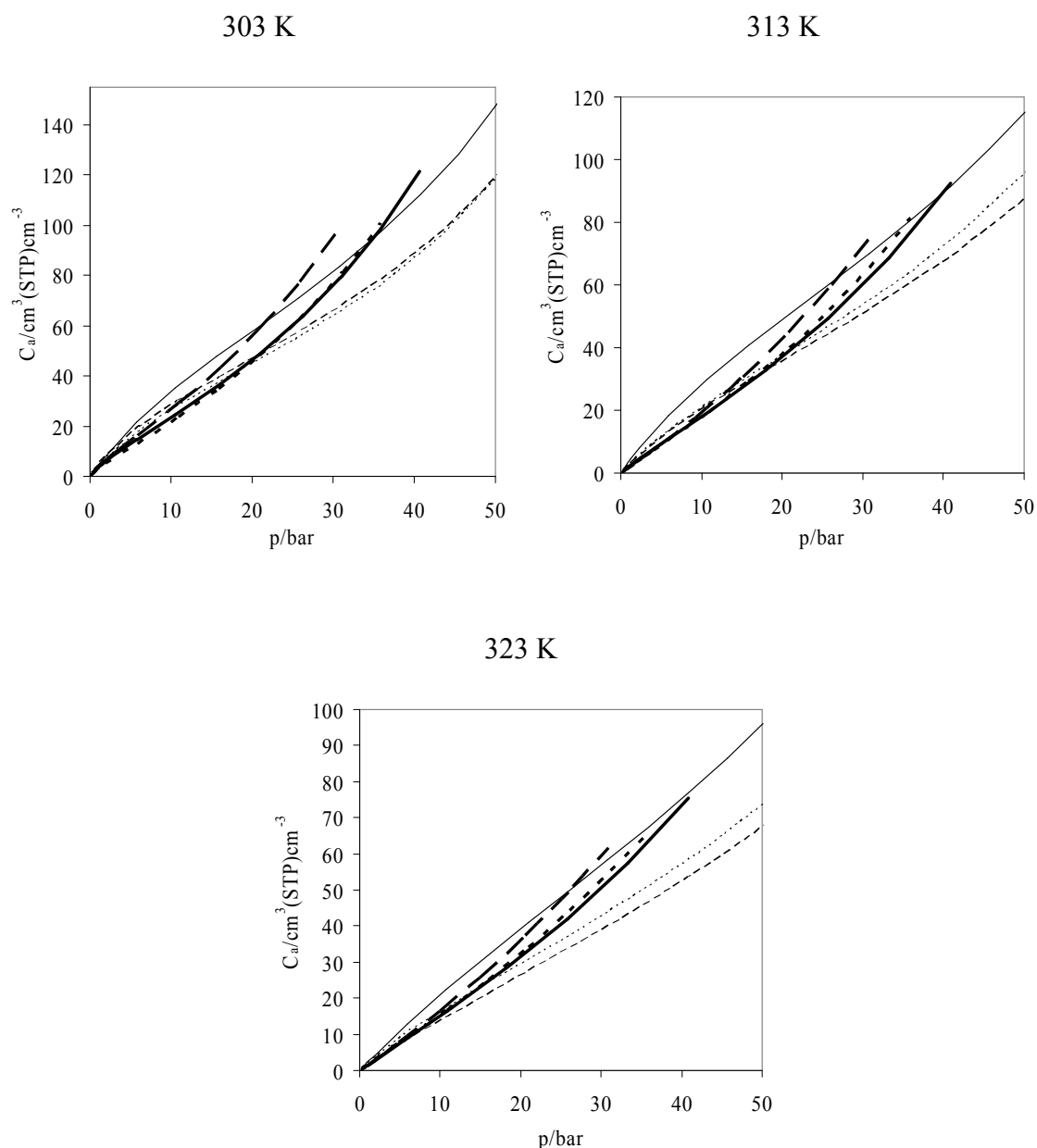


Figura V.35: Comparação da sorção de dióxido de carbono até 50 bar em PLA 80:20 e 98:2 com os três tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo Modelo de Sorção de Duplo Modo Flory-Huggins/Langmuir: (—) PLA 80:20 recozido, (— —) PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente, (- - -) PLA 80:20 fundido e arrefecido bruscamente, (——) PLA 98:2 recozido, (— —) PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente e (-----) PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente.

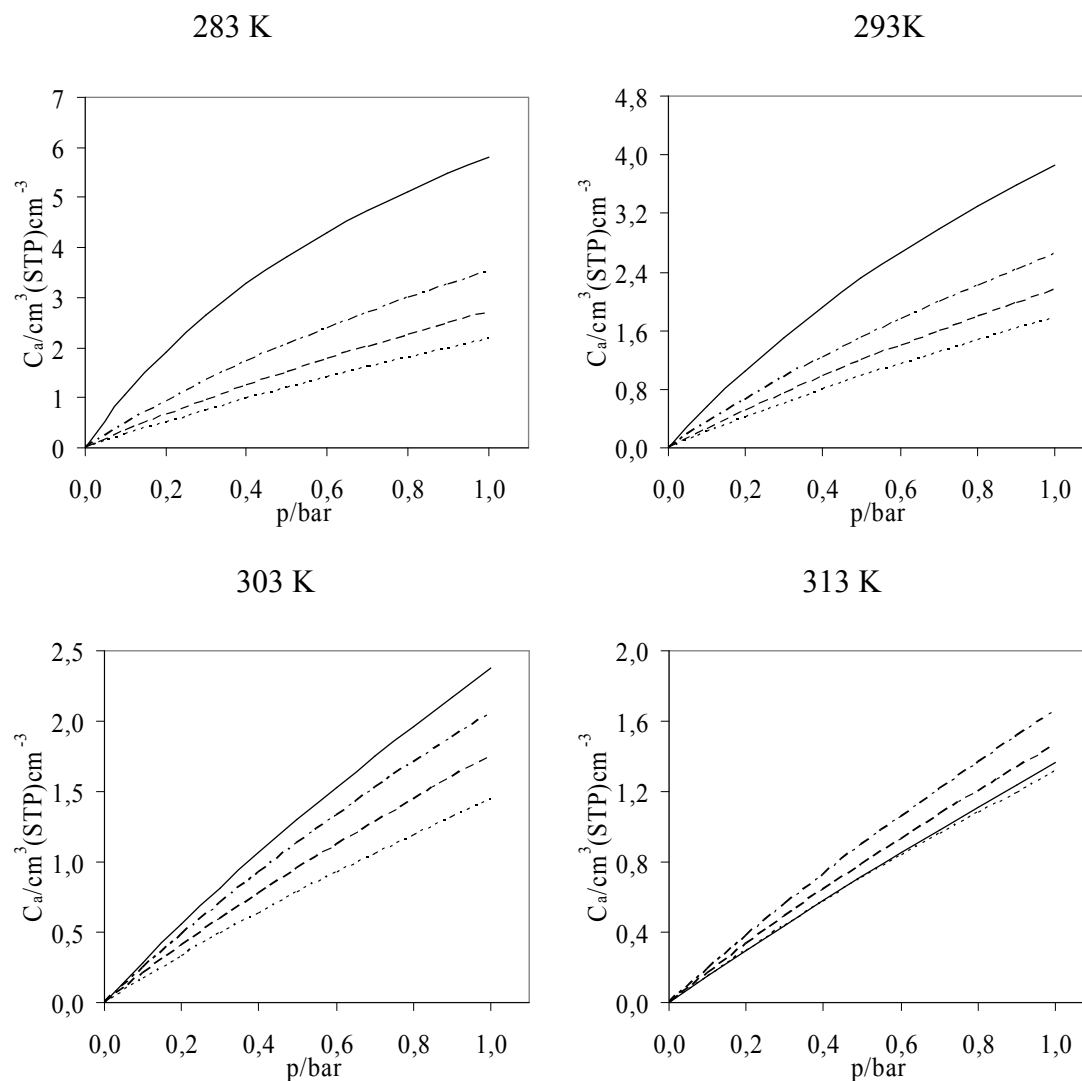


Figura V.36: Comparação da sorção de etileno até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (---) PLA 80:20 fundido, (- - -) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.

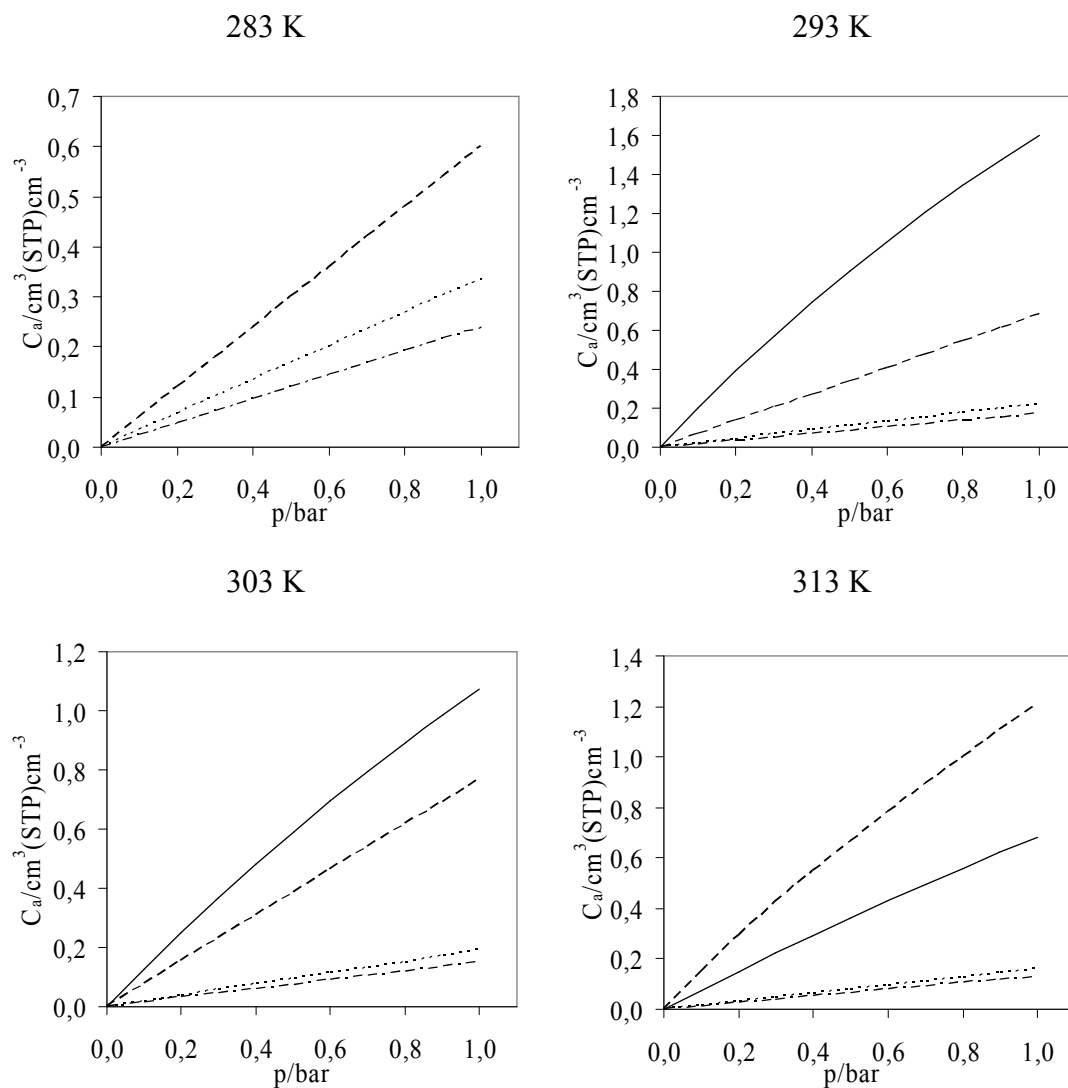


Figura V.37: Comparação da sorção de oxigénio até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (---) PLA 80:20 fundido, (- - -) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.

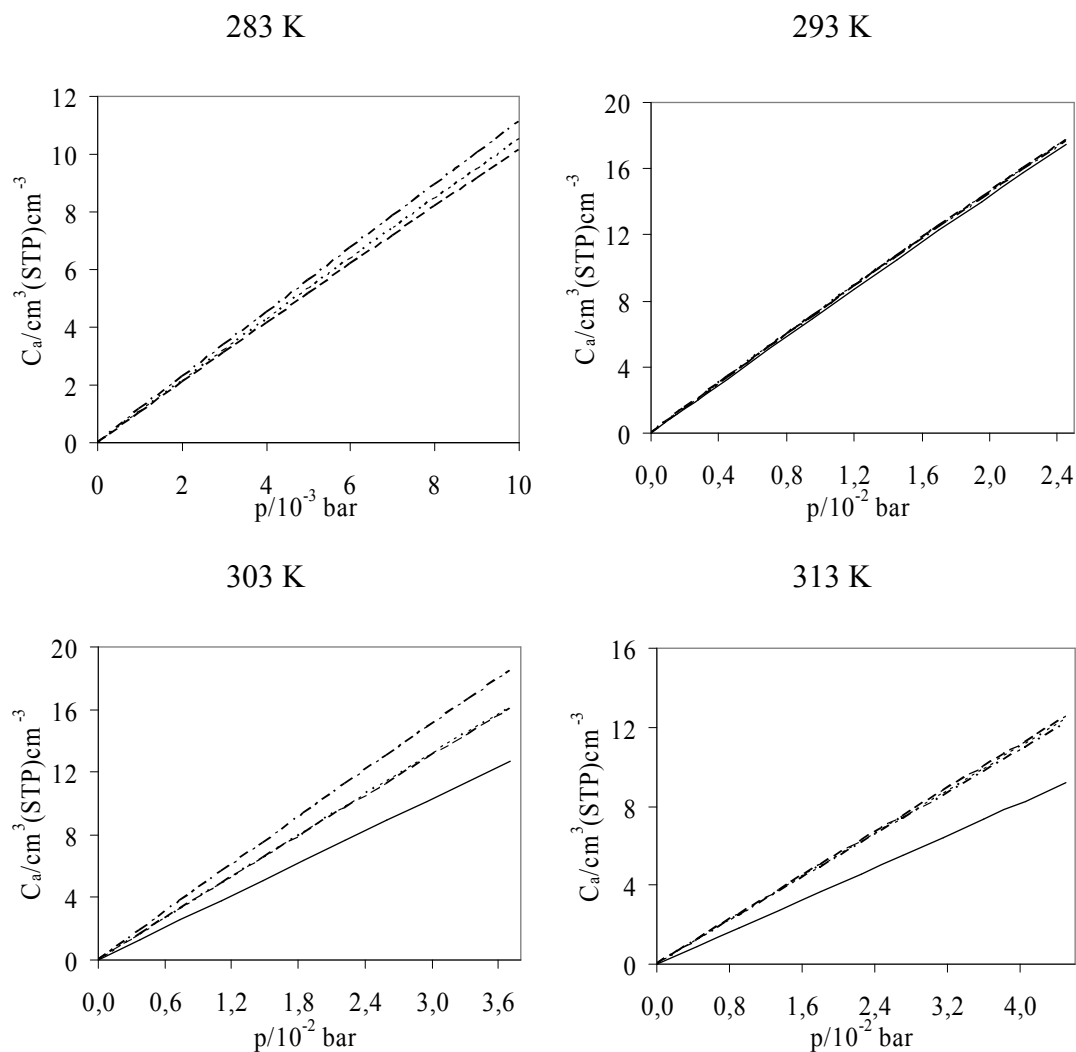


Figura V.38: Comparação da sorção de vapor de água em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (---) PLA 80:20 fundido, (- - -) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.

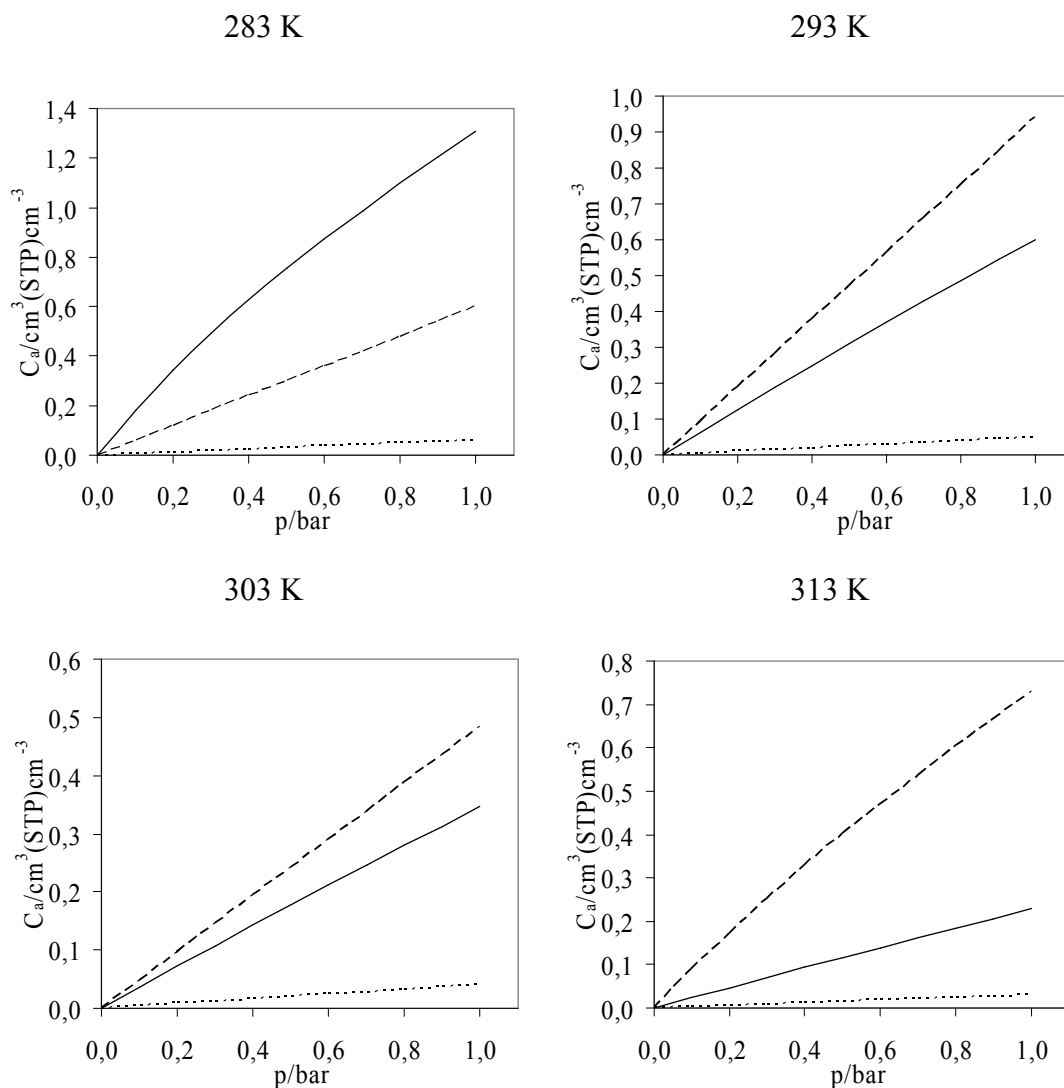


Figura V.39: Comparação da sorção de azoto até à pressão atmosférica em PLA 80:20 e 98:2 com os dois tratamentos térmicos. As linhas correspondem à sorção pelo MSMD, (—) PLA 80:20 recozido, (---) PLA 98:2 recozido e (-----) PLA 98:2 fundido.

9 Sorção de d-Limoneno em PLA 96:4

O único aroma cuja sorção foi medida foi o d-limoneno (1-metil-4-isopropenil-1-ciclohexeno). Este composto apresenta um centro quiral R e a sua estrutura está representada na Figura V.40. O limoneno encontra-se em alimentos como fruta fresca e sumos, sendo aproximadamente 90 % (w/w) do óleo citrino.

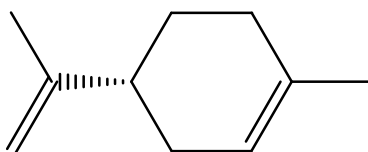


Figura V.40: Representação esquemática do d-limoneno

Como se pode verificar, o d-limoneno é muito volumoso e portanto espera-se que a sua inserção/sorção seja muito baixa. Por outro lado, o d-limoneno é um líquido na gama de temperaturas deste trabalho, apresentando portanto pressões de vapor muito baixas, cerca de 2 mbar a 298 K (DIPPR). Auras *et al.* (2006) tentaram medir a sorção do d-limoneno em PLA e verificaram apenas que era inferior ao limite de detecção do método utilizado, que é de $0,2 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$ polímero.

Neste trabalho a sorção do d-limoneno foi medida numa microbalança de sorção que se encontra esquematicamente apresentada na Figura V.41. Optou-se por descrever sumariamente a microbalança de sorção utilizada neste capítulo pois ela foi apenas utilizada para medir a sorção do d-limoneno em PLA 96:4. Embora esta tenha sido a técnica inicialmente testada para estudar a sorção de gases ou VOCs no PLA, verificou-se que, tal como está implementada, não é adequada para o estudo destes sistemas, pois a sua termostatização é deficiente ($\pm 2 \text{ K}$) para este efeito, uma vez que os tempos de equilíbrio de sistemas com PLA são bastante longos, cerca de vários dias ou semanas. No entanto, de salientar que esta microbalança tem um limite de detecção extremamente baixo, da ordem dos 10^{-7} g , o que nos permite medir solubilidades muito pequenas como é o caso do d-limoneno. Desta forma as medidas de sorção do d-limoneno aqui apresentadas são apenas medidas indicativas.

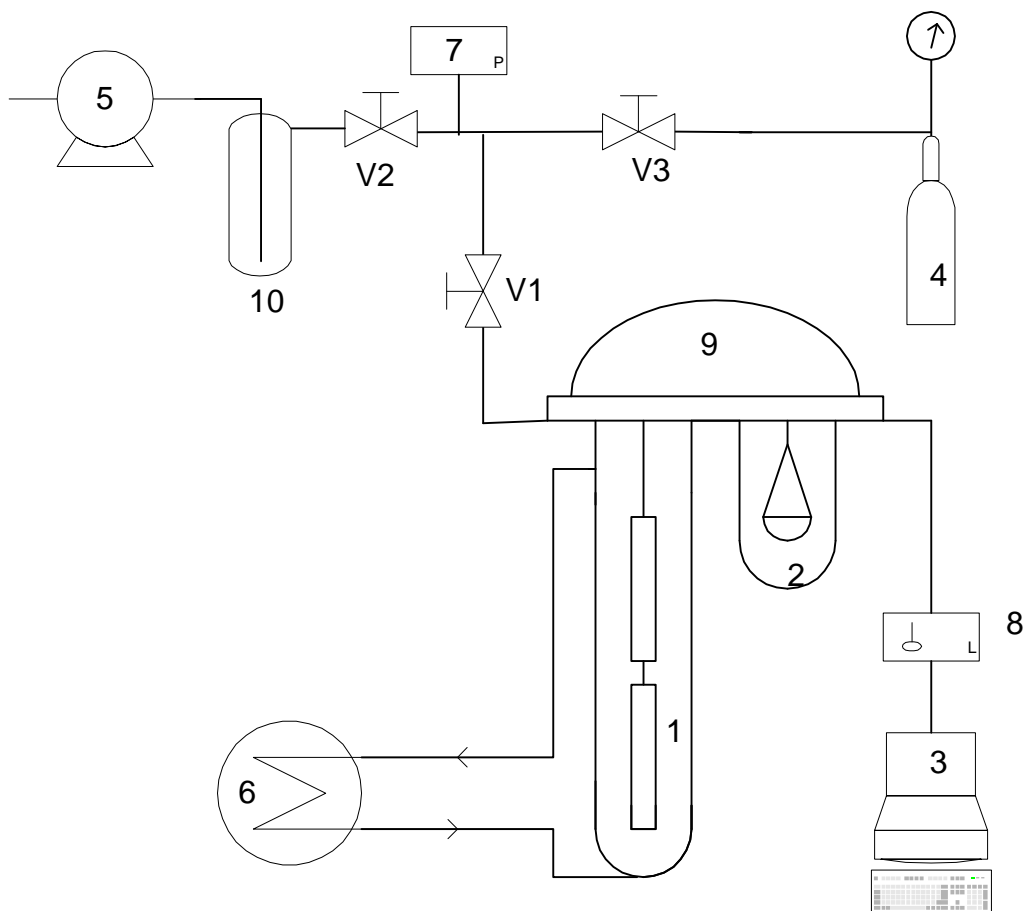


Figura V.41: Esquema da microbalança de sorção. 1 - célula de medida com as duas fitas de polímero suspensas num braço da microbalança; 2 - contra-peso da microbalança; 3 – computador que regista a massa do polímero em função do tempo e a temperatura na cabeça da microbalança; 4 – garrafa com gás com o manoreductor, ou a célula com solvente sem o manoreductor; 5 – bomba de vácuo; 6 – banho com termostato; 7 – sensor de pressão digital com controlador activo; 8 – leitor da cabeça da microbalança com ligação ao computador; 9 – cabeça da microbalança; 10 - trapp para azoto líquido; V1, V2 e V3 são válvulas.

O filme de PLA 96:4 utilizado foi preparado pelo método da evaporação. Uma solução de 5 % (w/w) foi preparada por pesagem rigorosa de 3,0514 g de PLA 96:4 e dissolvido em diclorometano. A solução foi colocada cerca de 10 minutos no ultra-sons e foi depositada sobre uma placa de vidro. Depois de seco, o filme foi colocado dois dias numa estufa com vácuo a 318 K, após o que foi cortado num rectângulo de 1cm x 6cm,

devido ao formato cilíndrico da célula de medida. Para diminuir os fenómenos de electricidade estática o filme foi lavado com água destilada e seco durante uma noite numa estufa à temperaturas de 328 K.

Antes da sua utilização, a microbalança é cuidadosamente evacuada por abertura das válvulas V1 e V2, com a válvula V3 fechada, até se atingir a estabilidade da massa medida durante pelo menos 2 horas. O filme de polímero é então suspenso num dos braços da microbalança (1). Medidas de sorção preliminares neste sistema indicam que valores de sorção que se situam no limite de detecção do método pelo que se optou por utilizar dois filmes suspensos sequencialmente. Já com os filmes suspensos, evacua-se novamente o sistema (por abertura das válvulas V1 e V2) à temperatura de trabalho durante pelo menos 6 horas. A termostatização da célula de medida (1) é efectuada por circulação de água do banho termostático (6) na camisa da célula. A evacuação do sistema tem como objectivo retirar ar ou restos de água ou solvente que por acaso ainda se encontrem retidos no polímero. É neste passo que deparamos com o problema da electricidade estática, que foi eliminado pela lavagem da superfície exterior da célula com acetona.

Quando a massa e a temperatura se apresentam estáveis, faz-se lentamente injeção de gás ou VOC no sistema pela válvula V3, com a válvula V1 aberta e a válvula V2 fechada, até atingir o valor de pressão pretendido, após o que se fecha a válvula V3. Regista-se a pressão inicial e o computador vai registando automaticamente o valor de massa absoluta do polímero mais sorvente. Considera-se que se atingiu o equilíbrio quando a uma determinada temperatura, a massa se mantiver constante, durante um intervalo de tempo suficientemente longo (normalmente 2 horas). O passo seguinte é o de desorção. Para tal abre-se a válvula V2, o que ocasiona a diminuição da massa até se atingir o valor inicial. Para cada temperatura, fazem-se ensaios com diferentes pressões do gás ou VOC e regista-se a variação de massa em função do tempo.

A sorção de gás ou VOC no polímero, C , é calculada pela equação seguinte:

$$C = \frac{m_f - m_p}{V_p M} 22416 \quad (\text{V.5})$$

onde m_p e m_f são a massa inicial (massa do polímero) e no equilíbrio, V_p é o volume de polímero e M é a massa molecular do gás ou VOC em estudo. O volume do polímero é

calculado a partir do volume dos dois filmes utilizando a largura e o comprimento, medidos com um paquímetro, e a espessura, medida por SEM.

Resultados experimentais

A espessura dos filmes de PLA foi medida por SEM, tendo sido analisadas nove imagens do perfil do filme, com a medição de 3 valores da espessura em cada imagem. Cada imagem tem uma ampliação de 500x. As amostras de PLA foram retiradas da zona adjacente aos filmes de 1 cm x 6 cm utilizados na microbalança de sorção. A espessura média da amostra é 80,51 μm com um desvio padrão médio da amostragem bruta de 5,04 μm . As dimensões de cada filme em largura e comprimento são 1,17 cm x 6,20 cm e 1,15 cm x 6,14 cm. Assim, corresponde a ter um volume total dos dois filmes de 0,1153 cm^3 .

Uma vez que este polímero também apresenta uma elevada percentagem de isómero L, existe uma grande probabilidade de o filme ser semi-cristalino, pelo que se utilizou o DSC para o caracterizar. A análise de DSC, apresentada no Apêndice E (Figura E.8 e E.9), foi realizada da forma anteriormente descrita, encontrando-se os resultados obtidos apresentados na Tabela V.21.

Tabela V.21: Resultados da análise térmica do PLA 96:4 utilizado.

Designação	Var.	T _g K	T _c K	T _m K	%cris.
PLA 96:4					
Sem tratamento	1º	327.9	378.9	429.7	1
	2º	328.6	387.3	429.9	1
Recozimento a 348 K	1º	327.6	-	423.8	16
	2º	328.3	389.3	423.9	3

A percentagem de cristalinidade obtida foi de 16%, sendo a sorção calculada pela Equação (V.5) e corrigida através da Equação (V.4).

As isotérmicas de sorção do d-limoneno em PLA 96:4 estão representadas na Figura V.42 e os valores de solubilidade obtidos estão apresentados na Tabela V.22. Quando se

comparam os resultados de sorção de d-limoneno com os resultados de sorção da água, que são os dois líquidos estudados neste trabalho, verifica-se que, em geral, a solubilidade da água em PLA ronda valores de $1 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$ a 2,5 mbar e 303,15 K enquanto que o d-limoneno, apresenta valores de solubilidade 4 vezes inferiores.

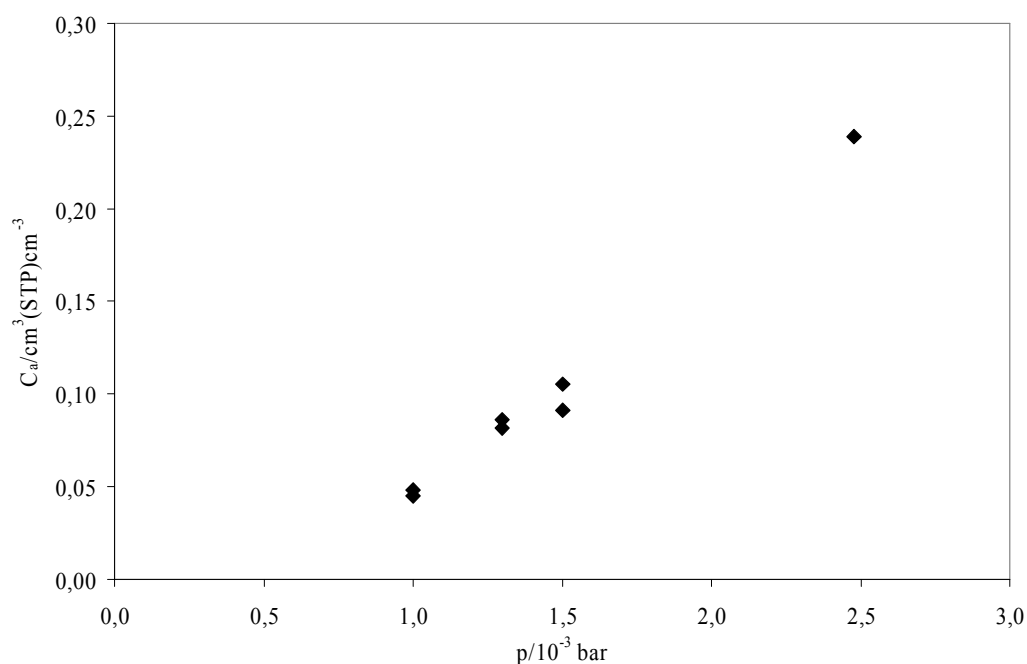


Figura V.42: Sorção de d-limoneno em PLA 96:4 a 303,15 K

Tabela V.22: Resultados experimentais da solubilidade de d-limoneno em PLA 96:4 100% amorfo a 303,15 K.

$p/10^{-3} \text{ bar}$	$C_a/\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-3}$
1,0	0,05
1,0	0,05
1,3	0,09
1,3	0,08
1,5	0,11
1,5	0,09
2,5	0,24

Capítulo VI

QUITOSANO

“O dinheiro não é tudo, mas ajuda.”

Frase popular

1 Introdução

A quitina é um dos materiais orgânicos produzidos por biosíntese mais abundantes, logo a seguir à celulose. Ela é o componente principal do exosqueleto em crustáceos, moluscos e insectos, podendo também ser encontrada nas paredes celulares de certos fungos.

O quitosano é um derivado da quitina por desacetilação que tem sido alvo de inúmeros estudos na sua produção e caracterização tendo em vista o facto de poder constituir uma alternativa aos polímeros convencionais não degradáveis. O quitosano tem sido largamente aplicado em áreas farmacêuticas e biomédicas. As suas características apelativas como biocompatibilidade, biodegradabilidade, ausência de toxicidade, propriedades de adsorção, capacidade de formar membranas, bioadesividade, actividade microbiana, actividade contra fungos, bactérias e vírus e o seu poder hemostático contribuem obviamente para esse facto. A maioria das características do quitosano podem

ser relacionadas com a sua natureza catiónica. A pH ácido é um polielectrólito com elevada densidade de carga, com uma carga positiva por resíduo de glucosamina e como tal, irá interagir com moléculas carregadas negativamente, nomeadamente proteínas e polissacarídeos aniónicos. O quitosano é um dos polímeros naturais mais utilizados na preparação de hidrogéis, nomeadamente para substituinte da pele humana em pacientes queimados

O quitosano também tem vindo a ser estudado com vista à sua aplicação na indústria de embalagens, uma vez que pode ser produzido com propriedades mecânicas adequadas. O quitosano utilizado neste estudo foi produzido a partir das penas das lulas. Foram medidas as isotérmicas de sorção de dióxido de carbono, azoto, oxigénio e vapor de água em quitosano a 283, 293, 303 e 313 K e a pressões inferiores à pressão atmosférica utilizando a MCQ. Neste trabalho estudaram-se apenas amostras de quitosano com um grau de acetilação de 17,6 %.

2 Caracterização do quitosano

O quitosano utilizado neste trabalho foi sintetizado no Departamento de Química da Universidade de Aveiro a partir de penas de lulas. A β -quitina foi obtida a partir de penas das lulas (*Illex argentinus*) através de um tratamento alcalino (NaOH 0,5 M, 14 h, temperatura ambiente) e o quitosano foi obtido a partir da β -quitina por uma reacção em condições heterogéneas. O processo de desacetilação foi controlado com hidróxido de sódio 40 % (m/v), a 343 K com agitação, na presença de borohidreto de sódio e atmosfera de azoto (Figura VI.1). Um tratamento repetitivo (2 x 2 h) permitiu à amostra de quitosano obter uma grau de acetilação (DA) de 17,6 %.

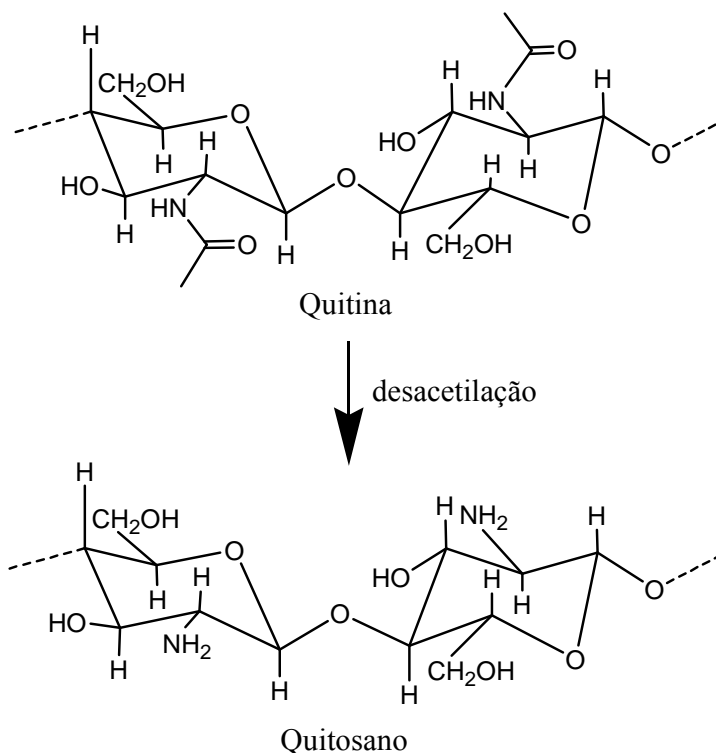


Figura VI.1: Estruturas moleculares da quitina e do quitosano no processo de desacetilação com um tratamento alcalino.

O valor de DA foi determinado numa amostra em pó do quitosano por espectrometria de infravermelho de acordo com a relação $(A_{1655}/A_{3450}) \times 115$, tal como foi proposto por Baxter *et al.* (1992). A massa molecular média de 784 kDa foi determinada segundo a equação de Mark-Houwink-Sakurada proposto em Kasaai *et al.* (2000). A viscosidade relativa do quitosano em 0,25 M de ácido acético/0,25 M de acetato de sódio foi medido utilizando um viscosímetro capilar Cannon-Fenske a $298,2 \pm 0,1$ K. A viscosidade intrínseca, $[\eta]=22,3$ dL/g, foi determinada por extrapolação a uma diluição infinita, utilizando as equações combinadas de Huggins e Kraemer (Lopes da Silva e Rao, 1992). Todos os detalhes relativos à síntese do quitosano e sua caracterização são descritos por Lopes da Silva *et al.* (2006).

A análise térmica do quitosano apresentado na Figura VI.2 mostra um pico endotérmico entre 301 e 378 K, indicando a existência de alguma cristalinidade. Assim, a temperatura de fusão é 362 K. Não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea devido ao facto desta ser inferior à temperatura ambiente e o calorímetro utilizado não poder ser operado nesta gama de temperaturas. Embora a T_g não tenha sido medida neste trabalho, existem valores bastante dispares na literatura, dependendo de vários

factores como o grau de acetilação, a percentagem de água e a massa molecular média. Sakurai *et al.* (2000) apresentou uma temperatura de transição vítrea de 476 K de um filme de quitosano com 0 % de água e massa molecular média de 90 kDa. Ratto *et al.* (1995) observou uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 303 K para uma amostra em pó de quitosano com teor de água entre 8 a 30 % e uma massa molecular média de 255-350 kDa.

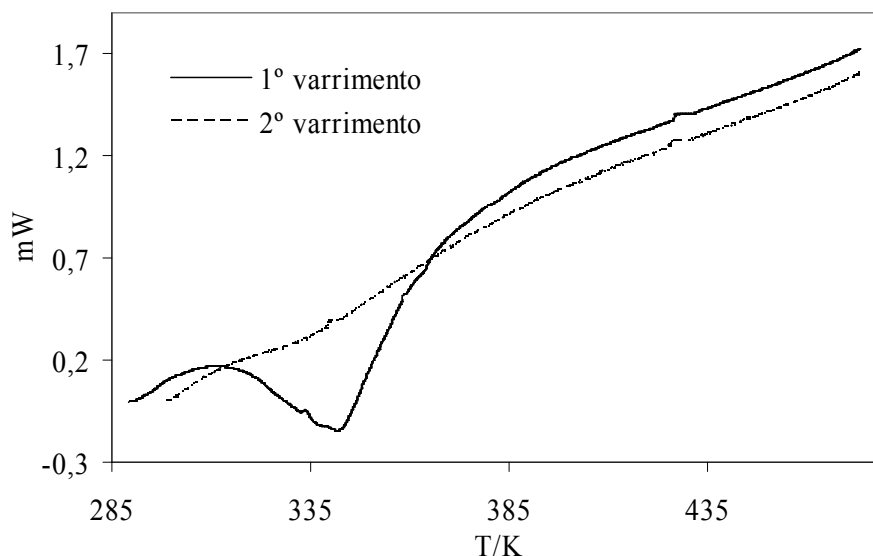


Figura VI.2: Análise térmica do quitosano sem tratamento térmico.

3 Sorção de gases em quitosano

O cristal de quartzo foi limpo com acetona e ácido acético e seco. Uma solução de quitosano em ácido acético foi evaporada até se obter uma película, que foi posteriormente redissolvida em diclorometano de modo a obter-se uma solução com cerca de 0,5 % (m/v) de quitosano. Esta solução foi utilizada para revestir os eléctrodos do cristal de quartzo. Os excessos de quitosano no cristal de quartzo foram retirados com ácido acético. O cristal revestido com um filme de quitosano foi mergulhado numa solução de hidróxido de sódio a 0,02 M para neutralizar as cargas superficiais e assim reduzir o grau de ionização.

Uma vez que o quitosano apresenta alguma cristalinidade optou-se por efectuar um tratamento térmico de fusão semelhante ao efectuado para o PLA. Assim, o revestimento de quitosano foi realizado numa estufa ventilada com um programa de temperatura. O

programa de temperatura consiste em aquecer durante 1 h a 333 K, aumentando a temperatura a 10 K.h^{-1} até 383 K, mantendo a esta temperatura por 15 min e de seguida de um arrefecimento rápido até à temperatura ambiente retirando o cristal revestido da estufa. Foi efectuado uma análise de Raios-X ao quitosano com este tratamento térmico e verificou-se que não apresenta cristalinidade (Figura F.6, apêndice F).

Uma vez que não se mediu a densidade do quitosano, a sorção dos gases em quitosano é apresentada em grama de gás por grama de polímero, $C \text{ (w/w)}$, tendo em atenção as Equações II.11 e II.12 vem

$$C \text{ (w/w)} = \frac{\Delta F_s}{\Delta F_C} \quad (\text{VI.1})$$

Os resultados experimentais de sorção de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água estão apresentados nas Tabelas D.27 a D.30 do apêndice D e nas Figura VI.3 à Figura VI.6, respectivamente. Observa-se que a sorção dos gases/vapores estudados em quitosano está relacionada com a condensabilidade, tal como foi também concluído para o PLA. A água apresenta uma sorção muito elevada em comparação com os gases estudados. No caso dos gases, o que apresenta maior sorção é o dióxido de carbono, seguido do oxigénio e por fim o azoto, com uma sorção muito pequena e praticamente independente da temperatura.

O MSMD foi utilizado para correlacionar os resultados experimentais. As isotérmicas correspondentes à sorção de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água estão representadas por linhas contínuas da Figura VI.3 à Figura VI.6, respectivamente e os parâmetros do modelo na Tabela VI.1.

A Figura VI.7 mostra uma comparação entre a sorção de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água em quitosano e em PLA 98:2 fundido/arrefecido lentamente. Verifica-se de uma maneira geral que a sorção dos gases/vapores em quitosano é maior do que em PLA, à excepção do dióxido de carbono, que apresenta uma sorção semelhante nos dois polímeros.

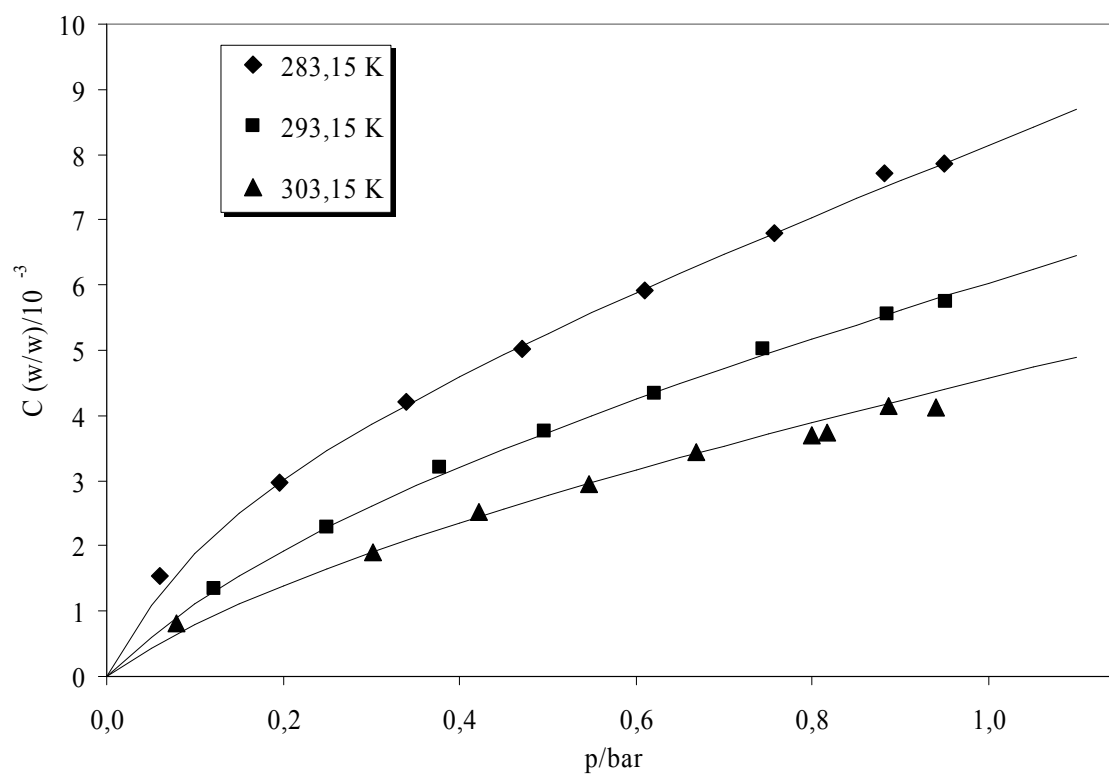


Figura VI.3: Sorção de dióxido de carbono em quitosano.

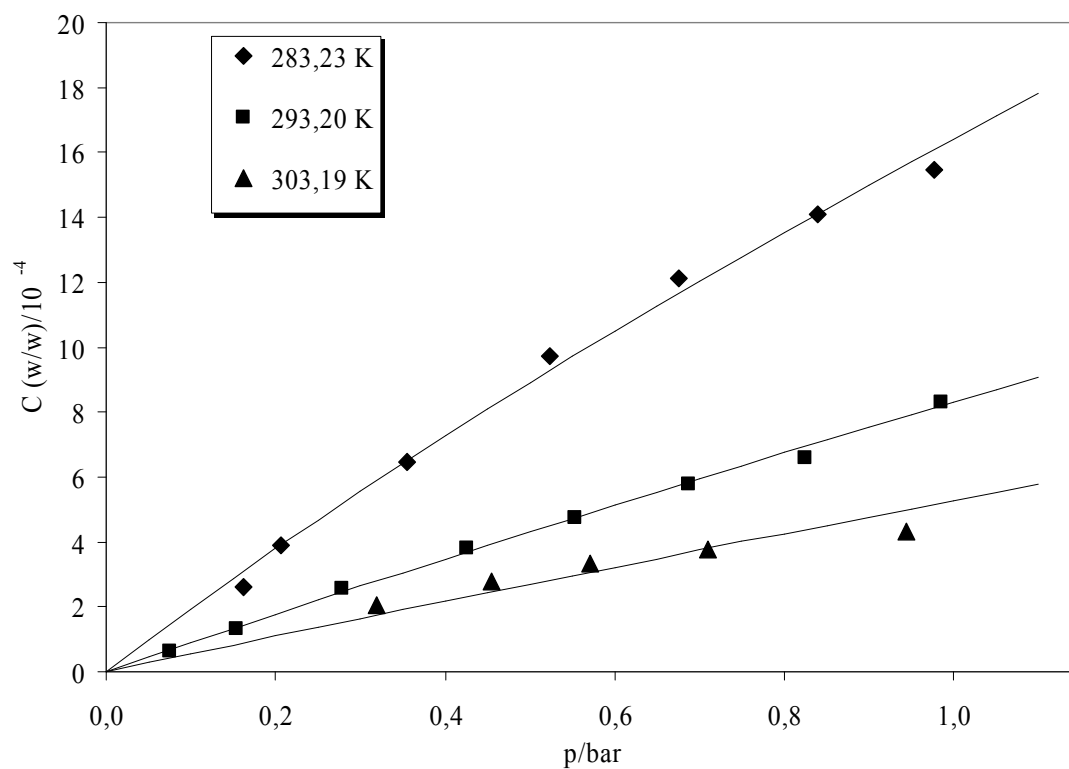


Figura VI.4: Sorção de oxigênio em quitosano.

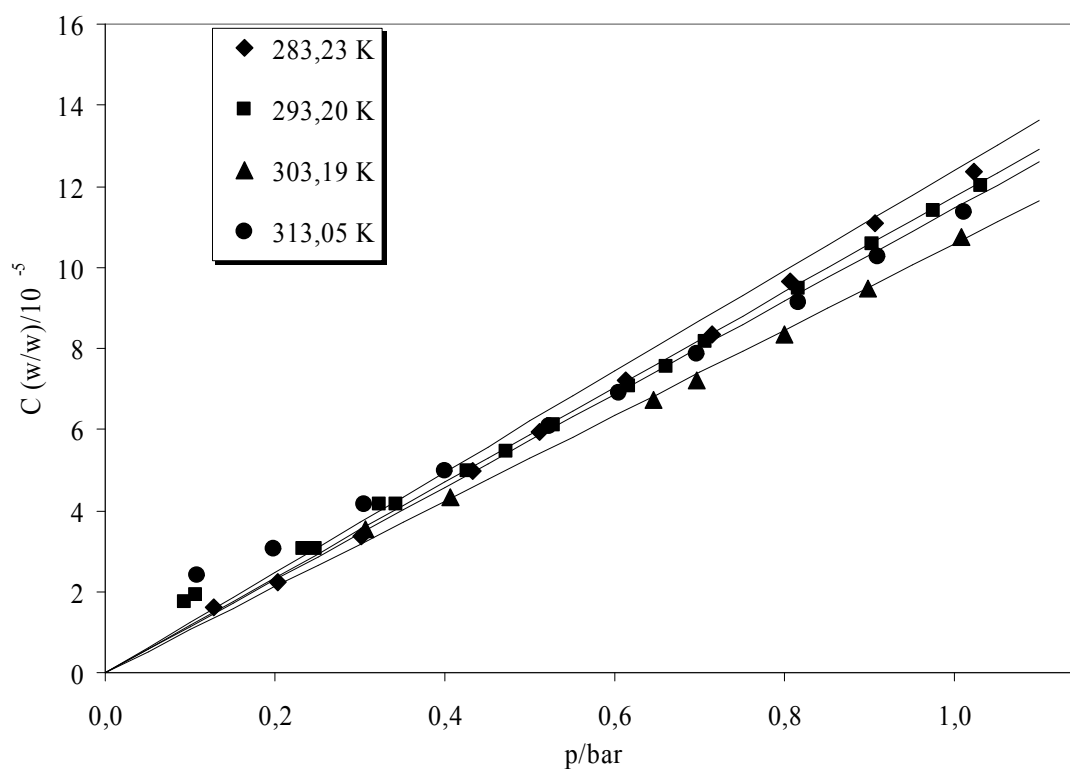


Figura VI.5: Sorção de azoto em quitosano.

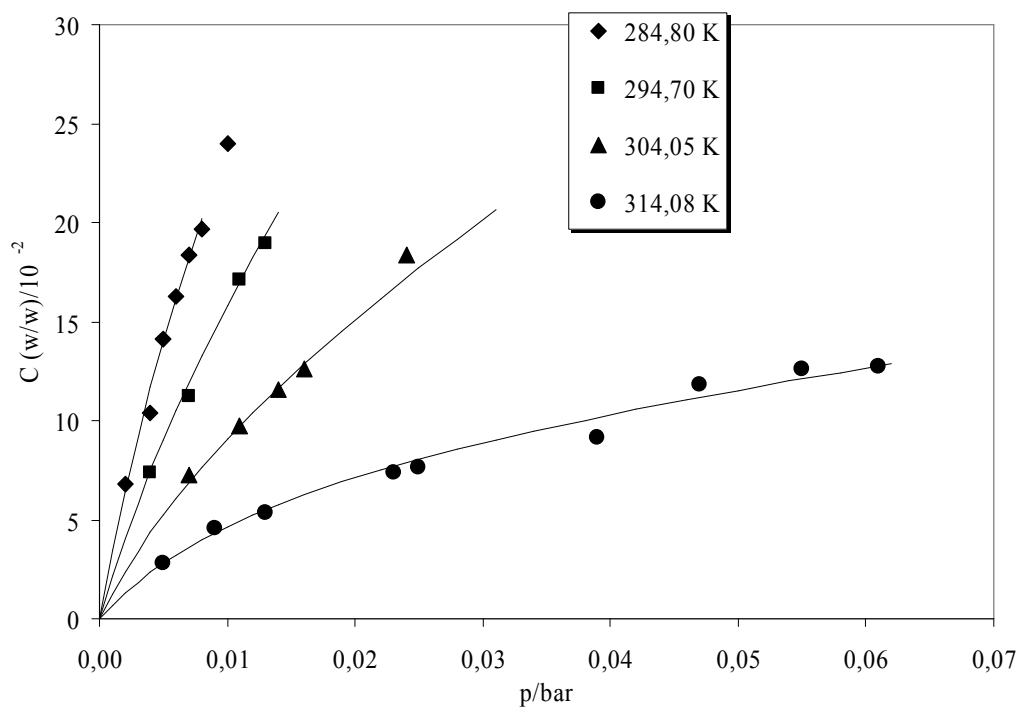


Figura VI.6: Sorção de vapor de água em quitosano.

Tabela VI.1: Parâmetros de ajuste do Modelo de Sorção de Modo Duplo para os diferentes gases estudados em quitosano.

T K	k_D $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	C'_H $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	b bar^{-1}	$C'_H \cdot b$ $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	%Lang	AAD %
CO ₂						
283,15	0,00501	0,00366	6,05	11,26	82	0,7
293,15	0,00356	0,00333	2,89	4,90	73	1,3
303,15	0,00286	0,00234	2,69	3,20	69	2,6
O ₂						
283,15	0,00097	0,00195	0,52	0,72	51	2,1
293,15	0,00060	0,00100	0,31	0,22	34	2,7
303,15	0,00040	0,00064	0,25	0,11	29	8,7
N ₂						
283,23	0,00012					3,1
293,20	0,00012					9,1
303,19	0,00011					2,1
313,05	0,00011					10,7
H ₂ O						
284,80	14,46051	0,16119	144,30	28941	62	3,1
294,70	8,84044	0,14064	98,00	17150	61	2,6
304,05	4,00692	0,11653	77,00	11165	69	2,9
314,08	0,82469	0,09693	64,96	7835	88	4,3

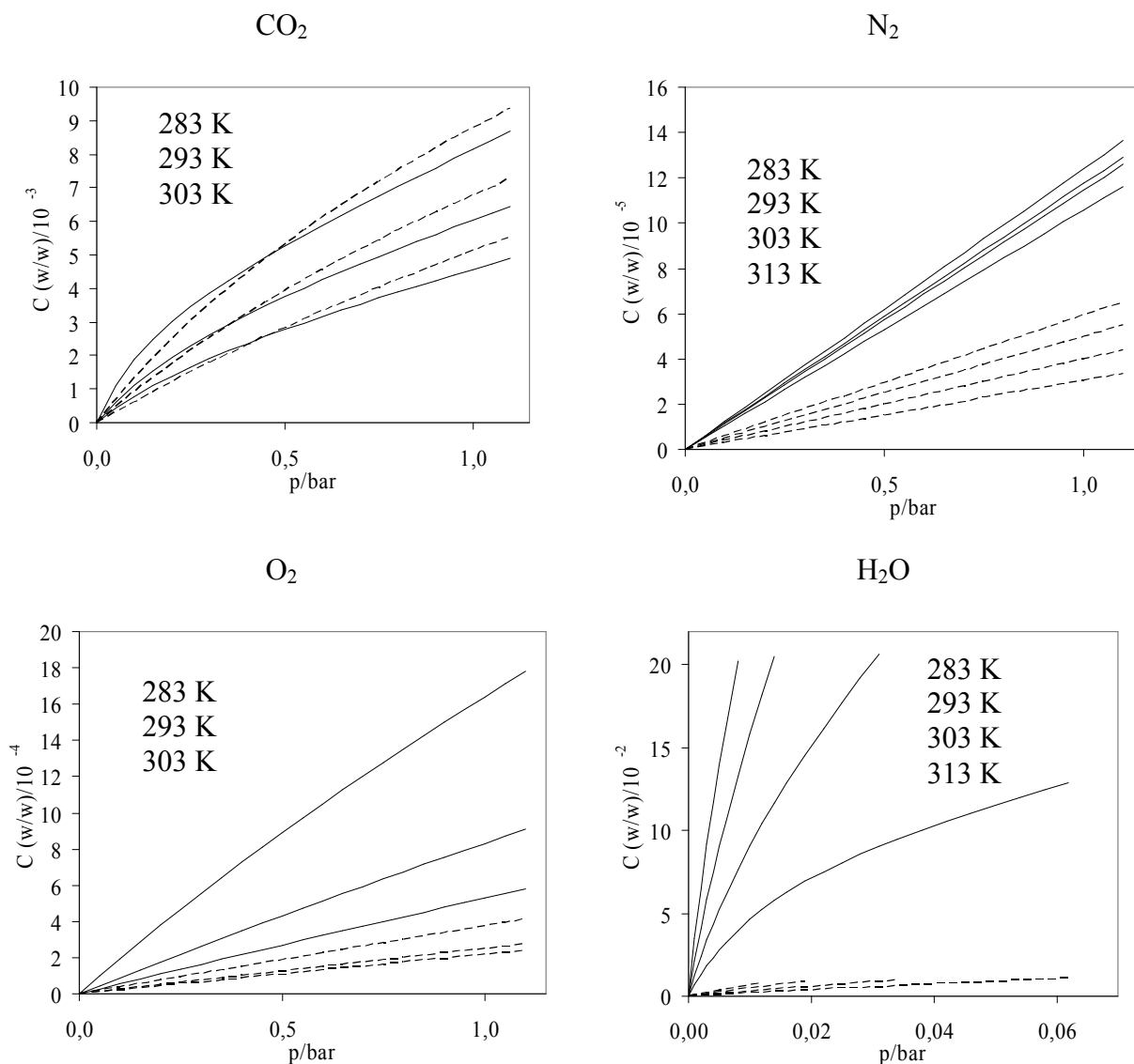


Figura VI.7: Comparação da sorção obtida para quitosano e PLA 98:2 fundido/arrefecido lentamente. As linhas contínuas referem-se ao quitosano e as linhas descontínuas ao PLA.

4 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos para a sorção de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água em quitosano com grau de acetilação de 17,6 %. O MSMD foi utilizado para correlacionar os resultados de sorção de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água em quitosano, com desvios absolutos médios totais para o

dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água de 1,5 %, 4,4 %, 6,3 % e 3,2 %, respectivamente.

A comparação dos resultados experimentais do quitosano com PLA evidencia que será difícil utilizar o quitosano aqui estudado para embalagens de alimentos sem humidade controlada, uma vez que a sorção do vapor de água no quitosano é bastante elevada.

Bibliografia

- Alder, J. F., McCallum, J. J. (1983), *Analyst*, 108: 1169-1189.
- A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze (2004a), *Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution*, *Sensors and Actuators B*, 98: 28-36.
- Anderson, R. B. (1946), *J. Am. Chem. Soc.*, 68: 686.
- APC Plastics Industry Producers Statistics Group (2005), compiled by VERIS Consulting, LLC (http://www.americanplasticscouncil.org/s_apc/docs/1100/1016.pdf)
- APME (2003), *Annual Report 2003*, www.apme.org
- Araújo, M. A., Vaz, C. M., Cunha, A. M., Mota, M. (2001), *In-vitro degradation behaviour of starch/EVOH biomaterials*, *Polymer Degradation and Stability*, 73: 237–244.
- Aslanoglu, M., Houlton, A., Horrocks, B. R. (1998), *Functionalized monolayer for nucleic acid immobilization on gold surfaces and metal complex binding studies*, *Analyst*, 123(4): 753-754.
- Attili, B. S., Suleiman, A. A. (1995), *Piezoelectric immunosensor for the detection of cortisol*, *Anal. Lett.*, 28: 2149-2159.
- Attili, B. S., Suleiman, A. A. (1996), *A piezoelectric immunosensor for detection of cocaine*, *Microchem. J.*, 54(2): 174-179.
- Aubert, J. H. (1998), *Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique*, *Journal of Supercritical Fluids*, 11: 163-172.
- Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J. (2005), *Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. Existing PET and oriented PS for fresh food service containers*, *Packaging Technology and Science*, 18: 207-216.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S. (2004), *An Overview of Polylactides as Packaging Materials*, *Macromolecules Bioscience*, 4: 835-864.

- Avérous, Luc (2004), *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review*, Journal of Macromolecular Science: Part C – Polymer Reviews, C44 (3): 231-274.
- Azapagic, A., Emsley, A., Hamerton, I. (2003), *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra.
- Balkcom, M., Welt, B., Berger, K. (2002), *Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid - An Exciting New Packaging Material*, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. (<http://edis.ifas.ufl.edu/pdf/FILES/AE/AE21000.pdf>)
- Barrer, R. M. (1941), *Diffusion in and through solids*, Cambridge University Press.
- Barrer, R. M., Barrie, J. A., Slater, J. (1958), J. Polymer Sci., 27: 177.
- Baxter A., Dillon M., Taylor K. D. A., Roberts A. F. (1992), *Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan*, Int. J. Biol. Macromol., 14: 166-169.
- Birdi, K. S. (2002), *Handbook of Colloid and Surface Chemistry*, CRC Press, 2nd ed.
- Bizot, H. (1983), In *Physical properties of foods*, Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H. F. T., Spiess, W. E. L., Vos, G., Eds., Applied Science, New York, p. 43.
- Bondi, A. (1968), *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*, John Wiley and Sons, New York, USA.
- Bosiers, L., Engelmann, S. (2003), *Thermoformed packaging made of PLA*, (http://www.natureworkslc.com/download_bulletin.asp?id=50).
- Bosiers, L., Engelmann, S. (2003), www.natureworkslc.com
- Boudouris, D., Prinos, J., Bridakis, M., Pantoula, M., Panayiotou, C. (2001), *Measurement of HCFH-22 and HFC-152a sorption by polymers using a quartz crystal microbalance*, Industrial and Engineering Chemistry and Research, 40: 604-611.
- Bridgman, P. W. (1949), *The Physics of high pressures*, G. Bells and sons, London.
- Buttry, D. A., Ward, M. D. (1992), Chem. Rev., 1355-1379.
- Calvo, E. J., Etchenique, R., Bartlett, P. N., Singhal, K., Santamaria, C. (1997), *Quartz crystal impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films*, Faraday Discuss,

107: 141-157.

Carfagna, C., Nicodemo, L., Nicolais, L., Campanile, G. (1986), *CO₂ Sorption in Uniaxially Drawn Atactic Polystyrene*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 24: 1805.

Caruso, F., Rodda, E., Furlong, D., Niikura, K., Okahata, Y. (1997), Anal. Chem., 69: 2043-2049.

Coutinho, J. A. P., Andersen, S. I. and Stenby, E. H. (1995), *Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane SLE*, Fluid Phase Equilibria, 103:23.

Curie, J., Curie, P. (1880), *An oscillating quartz crystal mass detector*, Rendu, 91: 294-297.

de Boer, J. H. (1953), *The dynamical character of adsorption*, Clarendon Press, Oxford, p. 57.

Deas, T. M., Hofer, H. H., Dole, M. (1972), *Solubility of hydrogen in polyethylene by a semimicro method*, Macromolecules, 5: 223.

Dubreuil, A.-C., Doumenc, F., Guerrier, B., Johannsmann, D., Allain, C. (2003), *Analysis of the solvent diffusion in glassy polymer films using a set inversion method*, Polymer, 44: 377-387.

Elbro, H. S. (1992), *Phase equilibria of polymer solutions – with special emphasis on free volumes*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark.

Ely, J. F. (1990), *NIST Mixture Property Program (DDMIX)*, National Institute of Standard and Technology.

Flory, P. J. (1941), J. Chem. Phys., 9: 660.

Flory, P. J. (1953), *Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions*, Chapter XII, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY.

French, R. N., Koplos, G. J. (1999), *Activity coefficients of solvents in elastomers measured with a quartz crystal microbalance*, Fluid Phase Equilibria, 158: 879-892.

Gavara, R., Catalã, R., Aucejo, S., Cabedo, D., Hernandez, R. (1996), *Solubility of alcohols in Ethylene-vinyl alcohol copolymers by inverse gas chromatography*, Polymer,

34(11): 1907-1915.

Guggenheim, E. A. (1966), *Applications of statistical mechanics*, Clarendon Press, Oxford, p. 186.

Guigard, S. E., Hayward, G. L., Zytner, R. G., Stiver, W. H. (2001), *Measurement of solubilities in supercritical fluids using a piezoelectric quartz crystal*, Fluid Phase Equilibria, 187: 233-246.

Guilbault, G. G., Hock, B., Schmid, R. (1992), *PZ immunosensor for atrazine in drinking water*, Biosensors Bioelectron., 7: 411-419.

Guilbault, G., Jordan, J. M. (1988), CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 19: 1-28.

Hamed, M., Muralidharan, V., Lee, B. C., Danner, R. P. (2003), *Prediction of carbon dioxide solubility in polymers based on a group-contribution equation of state*, Fluid Phase Equilibria, 204: 41-53.

Hefter, G. T., Tomkins, R. P. T. (2003), *The Experimental Determination of Solubilities*, Wiley Series in Solution Chemistry, vol. 6, West Sussex, England.

Hernandez, R. J., Gavara, R. (1994) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 32: 2367-2374.

Hernandez, R. J., Giacín, J. R., Grulke, E.A (1992) Journal of Membrane Science, 65: 187-199.

Hilic, S., Boyer, S. A. E., Pádua, A. A. H., Grolier, J.-P. E. (2001), *Simultaneous measurement of the solubility of nitrogen and carbon dioxide in polystyrene and of the associated polymer swelling*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 29: 2063.

Hilic, S., Pádua, A. A. H., Grolier, J.-P. E. (2000), *Simultaneous measurement of the solubility of gases in polymers and of the associated volume change*, Review of Scientific Instruments, 71(11): 4236-4241.

Hlavay, J., Guilbault, G. G. (1977), Anal. Chem., 49: 1890-1898.

Huang, J., Cranford, R. J., Matsuura, T., Roy, C. (2003), *Water vapor sorption and transport in dense polyimide membranes*, Journal of Applied Polymer Science, 87: 2306-2317.

Huggins, M. L. (1941), J. Chem. Phys., 15: 225.

- Ito, K., Hashimoto, K., Ishimori, Y. (1996), *Quantitative analysis for solid phase hybridization reaction and binding reaction of DNA using a quartz crystal microbalance*, Anal. Chem. Acta, 327: 29-35.
- Jonquière, A., Fane, A. (1998), *Modified BET models for modelling water sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality*, Journal of Applied Polymer Science, 67: 1415-1430.
- Kamiya, Y., Naito, Y., Mizoguchi, K. (1986), J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys., 24: 1525-1539.
- Kanazawa, K. K. (1997), Mechanical behaviour of films on the quartz microbalance, Faraday Discuss., 107: 77-90.
- Kanehashi, S., Nagai, K. (2005), *Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers*, Journal of Membrane Science, 253: 117-138.
- Kasaai, M. R., Arul, J., Charlet, G. (2000), *Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 38: 2591-2598.
- King, W. H. (1964), Anal. Chem., 36: 1735.
- Konig, B., Gratzel, M. (1994), *A novel immunosensor for herpes virus*, Anal. Chem., 66: 341-348.
- Kontogeorgis, G. M., Coutisikos, P., Tassios, D. P. and Fredenslund, A. (1994), *Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures*, Part I, Empirical modifications of free-volume models, Fluid Phase Equilibria, 92:35.
- Kontogeorgis, G. M., Nikolopoulos, G. I., Fredenslund, A., Tassios, D. P. (1997), *Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures. Part II. A theoretically-based G-model based on the van der Waals partition function*, Fluid Phase Equilibria, 127: 103-121.
- Koros, W. J. (1977), *Sorption and transport of gases in glassy polymers*, University of Texas, Austin.
- Kouskoumvekaki, I., Michelsen, M. L. and Kontogeorgis, G. M. (2002), *An improved entropic expression for polymer solutions*, Fluid Phase Equilibria, 202(2): 325-335.
- Lacombe, R. H., Sanchez, I. C. (1976), J. Phys. Chem., 80: 2568.

- Lassalle, N., Mailley, P., Vieil, E., Livache, T., Roget, A., Correia, J. P., Abrantes, L. M. (2001), *Electronically conductive polymer grafted with oligonucleotides as electro sensors of DNA preliminary study of real time monitoring by in situ techniques*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 509: 48-57.
- Lechermeier, H. J., Dorgan, J. R., Way, J. D. (2001), *Gas permeation properties of poly(lactic acid)*, Journal of Membrane Science, 190(2): 243-251.
- Lee, Y. G., Chang, K. S. (2005), *Application of a flow type quartz crystal microbalance immunosensor for real time determination of cattle bovine ephemeral fever virus in liquid*, Talanta, 65(5): 1335-1342.
- Lippmann (1908) Prémio Nobel da Física.
- Liu, R. Y. F., Hiltner, A., Baer, E. (2004), *Free volume and oxygen transport in cold-drawn polyesters*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42: 493-504
- Lopes da Silva, J. A., Rao, M. A. (1992), Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In *Viscoelastic Properties of Foods*, Rao, M. A., Steffe, J. F., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers, London, p 285-315.
- Lopes da Silva, J. A., Santos, C., Seabra, P., Veleirinho, B., Delgadillo, I. (2006), *Acetylation and molecular mass effects on barrier and mechanical properties of shortfin squid chitosan membranes*, Submitted to Colloid and Polymer Science.
- Lucklum, R., Hauptmann, P. (2000), *The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification*, Sensors and Actuators B, 70: 30-36.
- Marx, K. A. (2003), *Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution – surface interface*, Biomacromolecules, 4(5): 1099-1120.
- Materials World, 7:135-136. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1337>)
- McBain, J. W., Bakr, A. M. (1926), *Sorption Balance*, J. Am. Chem. Soc., 48:690-697.
- McDowell, C. C. (1998), *Sorption and Transport of Acetone in Random Copolymers of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene 2,6-naphthalate)*, PhD thesis, North Carolina State University, USA.

- Michaels, A. S., Vieth, W. R., Barrie, J. A. (1963), *J. Appl. Phys.*, 34: 1-13.
- Mirmohseni, A., Oladegaragoze, A. (2004b), *Determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons in air using a polymer coated quartz crystal microbalance sensor*, *Sensors and Actuators B*, 102: 261-270.
- Miura, K., Otake, K., Kurosawa, S., Sako, T., Sugeta, T., Nakane, T., Sato, M., Tsuji, T., Hiaki, T., Hongo, M. (1998), *Solubility and adsorption of high pressure carbon dioxide to poly(styrene)*, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 181-189.
- Miura, K.-i., Otake, K., Kurosawa, S., Sako, T., Sugeta, T., Nakane, T., Sato, M., Tsuji, T., Hiaki, T., Hongo, M. (1998), *Solubility and adsorption of high pressure carbon dioxide to poly(styrene)*, *Fluid Phase Equilibria*, 144: 181-189.
- Modern Plastics Encyclopedia 99 (1998), McGraw-Hill, New York.
- Morales, E., Acosta, J. L. (1996), *Polymer Solubility Parameters of poly(propylene oxide) Rubber from Inverse Gas Chromatography Measurements*, *Polymer Journal*, 28(2): 127-130.
- NatureWorks (http://www.natureworkslc.com/corporate/nw_pack_home.asp)
- Neshkova, M., Petrova, R., Petrov, V. (1996), *Piezoelectric quartz crystal humidity sensor using chemically modified nitrated polystyrene as water sorbing coating*, *Analytica chimica acta*, 332(1): 93-103.
- Ni, R., Zhang, X.-B., Liu, W., Shen, G.-Li, Yu, R.-Q. (2003), *Piezoelectric quartz crystal sensor array with optimized oscillator circuit for analysis of organic vapor mixtures*, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 88(2): 198-204.
- Nie, L., Zhang, X., Yao, S. (1992), *Determination of quinine in some pharmaceutical preparations using piezoelectric assays*, *J. Pharm. Biomed.*, 10(7): 529-533.
- Nobel Lectures (1964), *Chemistry 1942-1962*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (nobelprize.org/chemistry/laureates/1953/staudinger-bio.html)
- O'Sullivan, C. K., Guilbault, G. G. (1999), *Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications*, *Biosensors & Bioelectronics*, 14: 663-670.
- Oliveira, N. S., Oliveira, J., Gomes, T., Ferreira, A., Dorgan, J., Marrucho, I. M. (2004),

Gas Sorption in Poly(Lactic Acid) and Packaging Materials, Fluid Phase Equilibria, 222-223: 317-324.

Otake, K., Kurosawa, S., Sako, T., Sugeta, T., Hongo, M., Sato, M. (1994), *Frequency Change of a Quartz Crystal Microbalance at the Supercritical Condition of Carbon Dioxide*, The Journal of Supercritical Fluids, 7: 289-292.

Paterson, R., Yampol'skii, Y. (1999), *IUPAC-NIST Solubility Data Series 70. Solubility of Gases in Glassy Polymers*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 28(5): 1255-1451.

Paul, D. R. (1979), *Gas sorption and transport in glassy polymers*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83(4): 294-302.

Piringer, D. G. and Baner, A. L. (2000), *Plastic packaging materials for food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany.

PlasticsEurope (2004), *An analysis of plastic consumption and recovery in Europe*, www.plasticseurope.org

Polyzou, E. N., Vlamos, P. M., Dimakos, G. M., Yakoumis, I. V. and Kontogeorgis, G. M. (1999), *Assessment of activity coefficient models for predicting solid-liquid equilibria of asymmetric binary alkane systems*, Ind. Eng. Chem. Res., 38: 316-323.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Gomes de Azevedo, E. (1999), *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall PTR, New Jersey, USA.

Qian, C., Mumby, S. J., Eichinger, B. E. (1991a), *Macromolecules*, 24: 1655.

Qian, C., Mumby, S. J., Eichinger, B. E. (1991b), *J. Polym. Sci. Part B*, 29: 635.

Queiroz, D. P. (2000), *Diagrama de fases, propriedades térmicas e morfológicas de blendas de poli(ácido láctico) e poli(metacrilato de metila)*, PhD Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, Brasil.

Raghavan, D., Gu, X., Nguyen, T., VanLandingham M., Karim, A. (2000), *Mapping Polymer Heterogeneity Using Atomic Force Microscopy Phase Imaging and Nanoscale Indentation*, *Macromolecules*, 33: 2573-2583.

Ratto, J., Hatakeyama, T. (1995), *Differential scanning calorimetry investigation of phase transitions in water/chitosan systems*, *Polymer*, 36(15): 2915-2919.

- Rayleigh, L. (1889), Proc. London Math Soc., 20: 225-226.
- Raymond, P. C., Paul, D. R. (1990), J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 28: 2079.
- Roualdes, S., Sanchez, J., Durand, J. (2002), *Gas diffusion and sorption properties of polysiloxane membranes prepared by PECVD*, Journal of Membrane Science, 198: 299-310.
- Sada, E., Kumazawa, H., Yakushji, H., Bamba, Y., Sakata, K., Wang, S-T. (1987), *Sorption and Diffusion of gases in glassy polymers*, Ind. Eng. Chem. Res., 26: 433.
- Sakurai, K., Maegawa, T., Takahashi, T. (2000), *Glass transition of chitosan and miscibility of quitosan/poly(N.vinyl pyrrolidone) blends*, Polymer, 41: 7051-7056.
- Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1976), J. Phys. Chem., 80: 2352.
- Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. (1978), Macromolecules, 11: 1145.
- Sanchez, I. C., Panayiotou, C. (1994), *Equations of state thermodynamics of polymer and related solutions*, in: Sandler, S. I. (Ed.), Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Dekker, New York, 187-285.
- Sato, Y., Fujiwara, K., Takikawa, T., Shigeki, Sumarno, Takishima S., Masuoka, H. (1999), *Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures*, Fluid Phase Equilibria, 162: 261-276.
- Sato, Y., Takikawa, T., Yamane, M., Takishima, S., Masuoka, H. (2002), *Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends*, Fluid Phase Equilibria, 194: 847-858.
- Sato, Y., Yurugi, M., Fujiwara, K., Takishima, S., Masuoka H. (1996), Fluid Phase Equilibria, 125: 129.
- Sauerbrey, G. (1959), Z. Phys., 155: 206-222.
- Scott, G., Gilead, D. (1995), *Degradable Polymers: Principles and Applications*, Chapman & Hall, Londres, Inglaterra.
- Seregin, A. V., BondaR', V. I., Mattes, B. R., Yampol'skii, Y. P., Volkov, V. V. (1996) Polymer Science - Series B, 38: 165-173.
- Shons, A., Dorman, F., Najarian, J. (1972), *The piezoelectric quartz immunosensor*, J.

Biomed. Mater. Res., 6: 565-570.

Smith, A. L., Mulligan, Sr. R. B., Shirazi, H. M. (2004), *Determining the effects of vapor sorption in polymers with the quartz crystal microbalance/Heat conduction calorimeter*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42: 3893-3906.

Solarski, S., Ferreira, M., Devaux, E. (2005), *Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry*, Polymer, 46: 11187-11192.

Stern, S. A., Gareis, P. J., Sinclair, T. F., Mohr, P. H. (1963), Journal of Applied Polymer Science, 7: 2035.

Stockbridge, C. D. (1966), *In Vacuum Microbalance Techniques*, Vol. 5, Behrndt, K. H., Ed., Plenum Press, New York, p 147.

Storri, S., Santoni, T., Mascini, M. (1998), *A piezoelectric biosensor for DNA hybridization detection*, Anal. Lett., 31(11): 1795-1808.

Tajitsu, Y., Kawai, S., Kanesaki, M. (2004), *Microactuators with piezoelectric Poly(lactic) fibers – Toward the realization of tweezers for biological cells*, Ferroelectrics, 304: 195-200.

Timmermann, E. O. (1989), J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 85:1631.

Timmermann, E. O. (2003), *Multilayer sorption parameters: BET or GAB values?*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 220: 235-260.

Timmermann, E. O., Chirife, J., Iglesias, H. A. (2001), *Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?*, Journal of Food Engineering, 48: 19-31.

Toi, K., Paul, D. R. (1982), Macromolecules, 15: 1104.

Tsami, E., Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z. B. (1990), Journal of Food Science, 55: 1594.

Van Amerongen, G. J. (1964), *Diffusion in elastomers*, Rubber Chem. Technol., 37: 1065-1152.

Van den Berg, C. (1985), *In Properties of water in foods*, Simatos, D., Multon, J. L., Eds., Martinus Nijhoff, Dordrecht, p. 119.

Vieth, W. R., Tam, P. M., Michaels, A. S. (1966), J. Colloid Interface Sci., 22: 360.

Vrentas, J. S., Duda, J. L. (1978), *A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers*, Journal of Applied Polymer Science,

22: 2325-2339.

Wang, C., Chen, F., He, X.-W. (2002), *Kinetic detection of benzene/chloroform and toluene/chloroform vapors using a single quartz piezoelectric crystal coated with calix[6]arene*, *Analytica Chimica Acta*, 464(1): 57-64.

Wang, N. -H., Takishima, S., Masuoka, H. (1994), Measurement and correlation of solubility of a high pressure gas in a polymer by piezoelectric quartz sorption-CO₂+PVAc and CO₂+PBME systems, *International chemical engineering*, 34(2): 255.

Ward, M. D., Buttry, D. A. (1990), *Science*, 249: 1000-1007.

Wibawa, G., Hatano, R., Sato, Y., Takishima, S., Masuoka, H. (2002b), *Solubilities of 11 polar organic solvents in four polymers using the piezoelectric-quartz sorption method*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47: 1022-1029.

Wibawa, G., Takahashi, M., Sato, Y., Takishima, S., Masuoka, H. (2002a), *Solubility of 7 nonpolar organic solvents in four polymers using the piezoelectric-quartz sorption method*, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(3): 518-524.

Wikipedia (2005), www.Wikipedia.org

Wilson, G. M. (1986), *Interpretation of Trouton's law in relation to equation of state properties*, *Equations of state, Theories and Applications*, Amer. Chem. Soc., Sympos. Series 300, Washington, DC, USA.

Wissinger, R. G., Paulaitis, M. E. (1987), *Swelling and sorption in polymer-CO₂ mixtures at elevated pressures*, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 25: 2497.

Wolff, O., Johannsmann, D. (2000), *Shear moduli of polystyrene thin films determined with quartz crystal resonators in the sandwich configuration*, *Journal of Applied Physics*, 87(9): 4182.

Wolff, O., Seydel, E., Johannsmann, D. (1997), *Viscoelastic properties of thin films studied with quartz crystal resonators*, *Faraday Discuss*, 107: 91-104.

Wong, H. C., Campbell, S. W., Bhethanabotla, V. R. (1997), *Sorption of Benzene, Toluene and Chloroform by Poly(styrene) at 298.15 K and 323.15 K Using a Quartz*

Crystal Balance, Fluid Phase Equilibria, 139: 371.

Wong, H. C., Campbell, S. W., Bhethanabotla, V. R. (2001), *Sorption of benzene, tetrahydrofuran and 2-butanone by poly(vinyl acetate) at 323.15 K using a quartz crystal microbalance*, Fluid Phase Equilibria, 179: 181-191.

Zhang, C., Cappleman, B. P., Defibaugh-Chavez, M., Weinkauf, D. H. (2003), *Glassy polymer-sorption phenomena measured with a quartz crystal microbalance technique*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 41: 2109-2118.

Zhang, C., Wyatt, J., Russel, S. P., Weinkauf, D. H. (2004a), *Methanol vapor sorption in plasma polymerized thin films*, Polymer, 45: 7655-7663.

Zhang, C., Wyatt, J., Weinkauf, D. H. (2004b), *Carbon dioxide sorption in conventional and plasma polymerized methyl methacrylate thin films*, Polymer, 45: 7665-7671.

Zhou, Z., Schultze, J. D., Springer, J. (1993), *Gas sorption in poly(butylene terephthalate). II. Influence of crystallinity and molecular orientation*, Journal of applied polymer science, 47(1): 13-20.

Lista de Publicações

Artigos científicos:

I. M. Marrucho, N. S. Oliveira, R. Dohrn, *Vapor-Phase Thermal Conductivity, Vapour Pressure, and Liquid Density of R365mfc*, J. of Chem.Eng. Data, 47 (3): 554-558, 2002.

I. M. Marrucho, N. S. Oliveira, R. Dohrn, *Vapor-Phase Thermal Conductivity of Binary Mixtures of Cyclopentane and R134a with R365mfc*, J. Cellular Plastics, 39 (2): 133-153, 2003.

N. S. Oliveira, J. Oliveira, T. Gomes, A. Ferreira, J. Dorgan, I. M. Marrucho, *Gas Sorption in Poly(Lactic Acid) and Packaging Materials*, Fluid Phase Equilibria, 222-223: 317-324, 2004.

I. M. Marrucho, Filipe Santos, N. S. Oliveira, R. Dohrn, *Aging of rigid polyurethane foams: thermal conductivity of N₂ + cyclopentane gas mixtures*, J. Cellular Plastics, 41: 207-224, 2005.

N. S. Oliveira, J. Dorgan, J. A. P. Coutinho, A. Ferreira, J. L. Daridon I. M. Marrucho, *Gas Solubility of Carbon Dioxide in Poly(Lactic Acid) at High Pressure*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44: 1010-1019, 2006.

N. S. Oliveira, J. Dorgan, J. A. P. Coutinho, A. Ferreira, J. L. Daridon, I. M. Marrucho, *Gas Solubility of Carbon Dioxide in Poly(Lactic Acid) at High Pressures: Thermal Effect*, submetido para Journal of Polymer Science: Part B, Polymer Physics.

N. S. Oliveira, C. M. Gonçalves, J.A. P. Coutinho, A. Ferreira, J. Dorgan, I. M. Marrucho, *Gas Sorption in Poly(Lactic Acid) using QCM*, submetido para Journal of Membrane Science.

C. M. Gonçalves, N. S. Oliveira, J.A. P. Coutinho, A. Ferreira, J. Dorgan, I. M. Marrucho, *Gas Sorption in Melted Poly(Lactic Acid)*, submetido para Fluid Phase Equilibria

Nelson S. Oliveira, A. José da Silva Lopes, Artur Ferreira, Isabel M. Marrucho, *Gas Solubility in Chitosan*, em preparação.

Comunicações Orais:

Nelson S. Oliveira, J. Oliveira, T. Gomes, A. Ferreira, J. Dorgan and I. M. Marrucho, *Gas Sorption in Renewable Packaging Materials*, Oral presentation in 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, USA, June 22-27, 2003

Comunicações em Posters:

N. S. Oliveira, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Gas Permeability in Polymeric Membranes*, CHEMPOR2001, Aveiro, Portugal, 12-14 de Setembro, 2001

N. S. Oliveira, A. Ferreira, J. R. Dorgan, I. M. Marrucho, *Gas Permeability in Packaging Materials*, ESAT 2002, Ilha de Santorini, Grécia, 6-10 Setembro, 2002

N. S. Oliveira, A. Ferreira, J. A. Lopes da Silva, J. R. Dorgan, I. M. Marrucho, *Gas Permeability in Packaging Materials*, JC 2003, Lisboa, Portugal, 6 Janeiro, 2003. (P77)

N. S. Oliveira, A. Ferreira, J. A. Lopes da Silva, I. M. Marrucho, *Atmospheric Gases and Aromas in Biodegradable Packaging*, ESAT 2003, Lahnstein, Alemanha, 9-12 Outubro, 2003. (P020)

N. S. Oliveira, A. C. Esteves, A. Barros, T. Trindade, J. A. P. Coutinho, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Gas Solubility in Polymer Nanocomposite*, ESAT 2003, Lahnstein, Alemanha, 9-12 Outubro, 2003. (P032)

N. S. Oliveira, Gao Jun, A. Barros, João A. P. Coutinho, Jean Luc Daridon, A. Ferreira, Isabel M. Marrucho, *Gas Solubility Using a Quartz Crystal Microbalance*, ESAT 2003, Lahnstein, Alemanha, 9-12 Outubro, 2003. (P029)

Nuno Pedrosa, Nelson S. Oliveira, Artur Ferreira, João A. P. Coutinho, Isabel M. Marrucho, *O Ensino Experimental do Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos: Líquido/Vapor e Sólidos/Gás*, XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Coimbra, Portugal, 15-17 Abril, 2004. (QF 42)

N. S. Oliveira, A. C. Esteves, A. Barros, T. Trindade, J. A. P. Coutinho, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Improving Barrier Properties with Polymer Nanomaterials*, MACRO 2004, Paris, França, 4-9 Julho, 2004.

N. S. Oliveira, A. C. Esteves, A. Barros, T. Trindade, J. A. P. Coutinho, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Improving Barrier Properties with Polymer Nanomaterials*, 11th ISSP, Aveiro, Portugal, 25-29 Julho, 2004.

N. S. Oliveira, A. Ferreira, J. A. Lopes da Silva, I. M. Marrucho, *Gas Solubility in Chitosan*, 11th ISSP, Aveiro, Portugal, 25-29 Julho, 2004.

N. S. Oliveira, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Gas Solubility in Poly(lactic Acid) Films*, ENPROMER 2005, Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro, Brasil, 14-18 Agosto, 2005.

C. Gonçalves, N. Pedrosa, N. S. Oliveira, A. Ferreira, I. M. Marrucho, João A. P. Coutinho, *Teaching Vapor-liquid And Gas-solid Phase Equilibria in Polymer Systems*, ENPROMER 2005, Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro, Brasil, 14-18 Agosto, 2005.

N. S. Oliveira, C. M. B. Gonçalves, J. Dorgan, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *Gas solubility in polylactic acid with a quartz crystal microbalance*, ECTP 2005, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 September 2005.

N. S. Oliveira, João A. P. Coutinho, Jean Luc Daridon, J. Dorgan, A. Ferreira, I. M. Marrucho, *High-pressure gas sorption in polymers using a quartz crystal microbalance*, ECTP 2005, Bratislava, Slovak Republic, 5-8 September 2005.

Apêndice A

Cristais Piezoelétricos

A piezoelectricidade é a capacidade que certos materiais possuem de gerar uma voltagem em resposta a uma força mecânica aplicada. Existem 32 classes de cristais, 21 dessas classes de cristais não possuem centro de simetria. Das classes de cristais que não possuem centro de simetria, 20 são piezoelétricas (Guilbault e Jordan, 1988, Hlavay e Guilbault, 1977).

Num cristal piezoelétrico, as cargas elétricas positivas e negativas estão separadas, mas simetricamente distribuídas, sendo o cristal electricamente neutro. Quando uma força é aplicada sobre o cristal, esta simetria é perturbada e a assimetria da carga gera uma voltagem através do material. Por exemplo, uma força de 2kN aplicada a 1 cm³ de quartzo produz 12500 V (Wikipedia, 2005). Os materiais piezoelétricos podem também mostrar o efeito oposto, onde a aplicação de um campo elétrico cria uma deformação mecânica no cristal.

Como se pode verificar pela Figura A.1, um cristal pode ser descrito por um sistema de coordenadas no qual o eixo z corresponde ao eixo principal de crescimento do cristal. Assim, e apesar da maioria das propriedades de um cristal de quartzo serem anisotrópicas, pode-se caracterizar as propriedades do cristal que dependem da direcção. A descoberta de que o coeficiente de temperatura varia com o ângulo de corte em relação aos eixos cristalográficos, fez com que se obtivesse uma variedade de cortes que originam cristais

com propriedades necessárias a muitas aplicações, a série “T” de cortes y. Se o corte fosse realizado no plano yz o elemento determinante da frequência seria o campo eléctrico aplicado no eixo x. Assim, ocorreria uma vibração longitudinal segundo o eixo y e implicaria que o parâmetro determinante da frequência seria o comprimento, o que limitaria a obtenção de altas frequências, porque estas requereriam comprimentos demasiados pequenos. Portanto, a espessura tem que ser a dimensão determinante da frequência.

O cristal piezoelétrico mais utilizado é o quartzo α . Isto deve-se ao facto de ser insolúvel em água, de ser resistente a temperaturas até 852 K sem perder as suas propriedades piezoelétricas, de ser inerte e de apresentar um excelente factor de qualidade, que é determinado pela razão entre a energia armazenada e a energia perdida num ciclo durante a oscilação.

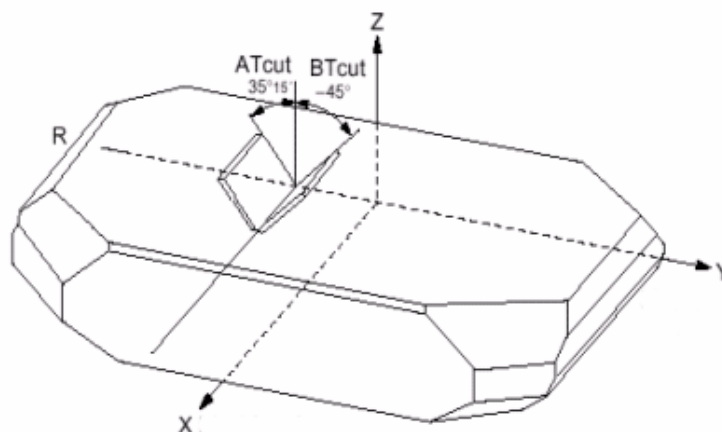


Figura A.1: Estrutura cristalina do quartzo com representação dos eixos de coordenadas.

Estes cristais são sensíveis a variações externas de temperatura, apesar de se obterem bons resultados com poucos modos de vibração interferentes. Com o ângulo de rotação variam em simultâneo a constante de frequência e os coeficientes de temperatura. Existem dois ângulos com coeficientes de temperatura baixos ou mesmo zero. São eles $+35^{\circ} 15'$ (corte AT) e $-49^{\circ} 00'$ (corte BT), ângulos em relação ao eixo z. Os cristais usados neste trabalho são de corte AT, dado que são superiores ao corte BT no que respeita ao coeficiente de temperatura e sensibilidade de massa. Os cristais de corte AT têm uma variação de frequência quase nula com a temperatura próxima da temperatura ambiente.

Nos cristais utilizados o coeficiente de temperatura é de 1 ppm.K^{-1} no intervalo de temperaturas de 283 K a 323 K.

Teoricamente, ao seleccionar cristais com grandes valores da frequência de ressonância obtém-se maior variação na frequência, para um dado aumento na massa (Δm). Para um cristal AT este aumento de massa implica uma diminuição no valor da espessura (t) ($\lambda=2t$). No entanto, na prática, observa-se que os cristais com frequências elevadas são menos reprodutíveis do que os cristais de frequência mais baixas e por outro lado são mais frágeis e cessam a ressonância a valores mais baixos de Δm . Na verdade, a qualidade do quartzo à temperatura ambiente, aumenta à medida que a frequência de oscilação diminui. Um valor razoável para a frequência é 9 MHz.

Nas microbalanças de cristais piezoelétricos de quartzo, são colocados dois eléctrodos na lâmina de quartzo, que são utilizados para induzir um campo eléctrico, que por sua vez, produz uma onda estacionária no cristal.

Apêndice B

O Oscilador

O oscilador utilizado neste trabalho foi baseado no integrado da Motorola, MC12061P e está esquematicamente apresentado na Figura B.1. O MC12061P foi criado para usar cristais externos para formar um oscilador que controla um cristal. Ele fará o cristal vibrar no seu modo fundamental e no intervalo de frequências entre 2,0 e 20 MHz. O intervalo de temperatura de funcionamento é de 273 a 343 K. A alimentação é de +5,0 VDC ou -5,2 VDC. Este integrado tem a possibilidade de três tipos de saídas, uma onda senoidal, MECL, MTTL. Nesta tese foi usada a saída MTTL cujo esquema está representado na Figura B.1. Os cristais de quartzo são excitados com pulsos com tempos de arrastamento de $2,0 \pm 0,2$ ns e com uma frequência de repetição dos pulsos de 2,0 MHz.

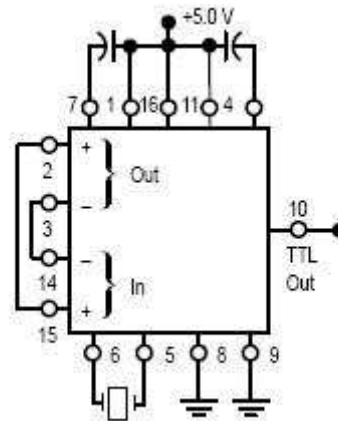


Figura B.1: Esquema representativo do oscilador dos cristais utilizados com o integrado MC12061P.

Neste trabalho foi necessário utilizar dois cristais de medida, um cristal de referência e o outro cristal com polímero revestido. Sendo assim tornou-se necessário criar um oscilador duplo de maneira que os dois integrados não interfiram entre si. O esquema do corte lateral do oscilador duplo para a célula de solubilidade da MCQ de baixas pressões está representado na Figura B.2. Os osciladores foram montados em placas de electrónica. O sinal da frequência de saída do oscilador foi conduzido desde a placa electrónica até ao terminal RCA por um cabo de coaxial de 50 ohm da Profigold. A massa do cabo coaxial permite conduzir a massa do terminal RCA para o terminal da fonte de alimentação. A alimentação de + 5,0 V foi conduzida por um fio eléctrico até ao terminal da fonte de alimentação. A ligação entre o integrado e o cristal foi realizada com um fio eléctrico até à base do oscilador que por sua vez foi soldado com estanho a terminais com mola interior que suportam os cristais. Os terminais para suportar os cristais foram colados à base do oscilador com Araldite para evitar fugas pelos orifícios que permitem fazer a ligação entre a base do oscilador e o seu interior. Os O’rings foram utilizados para vedar a célula de solubilidade.

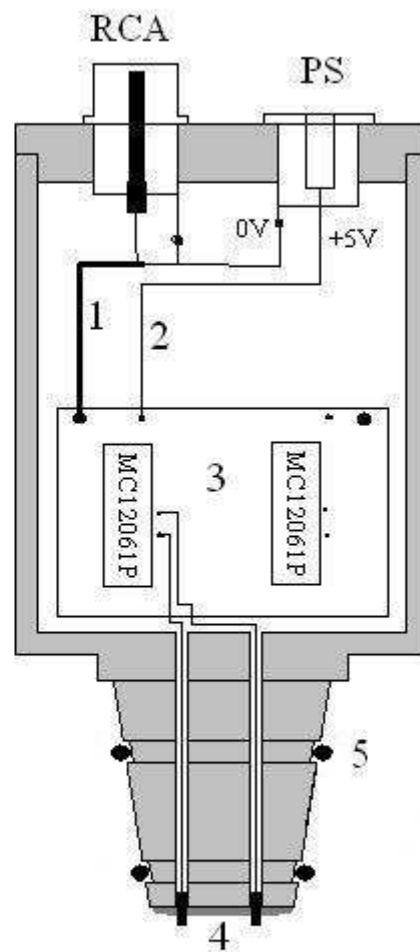


Figura B.2: Esquema do corte lateral da montagem do oscilador duplo. Apenas se encontra representadas as ligações de um integrado aos terminais para maior simplificação.

(1) – cabo coaxial; (2) – fio eléctrico para alimentação; (3) – placa de electrónica; (4) – terminais para colocação dos cristais; (5) – O’rings de Viton; (PS) – terminal para a fonte de alimentação.

Apêndice C

Calibração dos termómetros de platina

Os termómetros utilizados neste trabalho para medir as temperaturas nas células de solubilidade do aparelho de MCQ a altas e baixas pressões são termómetros de resistência de platina com um valor nominal de 100 Ω (PT100). A calibração dos termómetros foi executada com um termómetro previamente calibrado de acordo com a *International Temperature Scale* de 1990, IST-90. O termómetro foi calibrado com um termómetro de temperatura SPRT da Tinsley, modelo 5187A de 25 ohm usando um termómetro da ASL modelo F26.

A recta de calibração do termómetro calibrado é:

$$\frac{T}{^{\circ}C} = 2,5809 \frac{R}{ohm} - 258,3313 \quad (C.2)$$

e o quadrado do coeficiente de correlação é 0,9999992.

A recta de calibração da sonda de temperatura usada na MCQ de baixas pressões lida a 2 fios com o multímetro da Agilent 34401A de 6^{1/2} dígitos é:

$$\frac{T}{^{\circ}C} = 2,5849 \frac{R}{ohm} - 259,8945 \quad (C.3)$$

e o quadrado do coeficiente de correlação é 0,999998. A recta de calibração da sonda usada na MCQ de altas pressões lida a 2 fios com o multímetro da Hewlett-Packard 974A de 4 dígitos é:

$$\frac{T}{^{\circ}C} = 2,5857 \frac{R}{ohm} - 259,8541 \quad (C.4)$$

e o quadrado do coeficiente de correlação é 0,999998.

A precisão alcançada na medida da temperatura nestas calibrações foi de 0,01 K.

Apêndice D

RESULTADOS DE SOLUBILIDADE

Neste apêndice apresentam-se as tabelas com os resultados experimentais da solubilidade de dióxido de carbono em PS na MCQ para baixas pressões, Tabela D.1, e na MCQ para altas pressões, Tabela D.2.

Os resultados experimentais da solubilidade de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, azoto e vapor de água em PLA com diferentes concentrações de L:D e diferentes tratamentos térmicos estão também apresentados neste apêndice.

- As solubilidades de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 80:20 recozido, utilizando a MCQ para baixas pressões, estão apresentadas nas Tabelas D.3 a D.7, respectivamente.

- As solubilidades de dióxido de carbono, etileno, oxigénio e vapor de água em PLA 80:20 fundido, utilizando a MCQ para baixas pressões, estão apresentadas nas Tabelas D.8 a D.11, respectivamente.

- As solubilidades de dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido, fundido/arrefecido lentamente e fundido/arrefecido bruscamente, utilizando a MCQ de altas pressões, estão apresentadas nas Tabelas D.12 a D.14.

- As solubilidades de dióxido de carbono, etileno, oxigénio, vapor de água e azoto em PLA 98:2 recozido, utilizando a MCQ de baixas pressões, estão apresentadas nas Tabelas D.15 a D.19, respectivamente.

- As solubilidades de dióxido de carbono, etileno, oxigénio e vapor de água em PLA 98:2 fundido, utilizando a MCQ de baixas pressões estão apresentadas nas Tabelas D.20 a D.23, respectivamente.

- As solubilidades de dióxido de carbono em PLA 98:2 recozido, fundido/arrefecido lentamente e fundido/arrefecido bruscamente, utilizando a MCQ de altas pressões, estão apresentadas nas Tabelas D.24 a D.26, respectivamente.

As solubilidades de dióxido de carbono, oxigénio, azoto e vapor de água em Quitosano com DA de 17,6 % estão apresentadas nas Tabelas D.27 a D.30, respectivamente.

Tabela D.1: Solubilidade do dióxido de carbono em PS monodisperso em função da pressão e temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
303,15	0,214	0,46
	0,510	1,04
	0,767	1,53
	0,824	1,63
	0,983	1,95
313,19	0,361	0,72
	0,711	1,30
	0,769	1,42
	0,968	1,73

Tabela D.2: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PS.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
297,5	1,92	5,89	337,8	4,41	3,54
	3,92	9,71		6,15	4,67
	5,95	13,03		8,94	6,31
	10,93	19,58		9,15	6,98
	15,74	23,87		18,82	11,30
	20,95	28,54		19,43	12,01
	31,01	35,18		23,85	14,75
	40,48	43,12		37,08	19,79
	50,89	51,47		37,18	19,73
307,5	2,88	2,99	37,36		20,51
	5,80	4,87			
	15,81	12,92			
	26,12	20,80			
	34,84	28,29			
	49,51	37,39			

Tabela D.3: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
282,92	0,121	1,25	303,19	0,202	0,98
	0,176	1,73		0,354	1,54
	0,283	2,33		0,486	1,65
	0,473	3,57		0,645	1,94
	0,769	4,75		0,771	2,28
	1,038	5,68		0,823	2,40
293,17	0,120	0,78	303,19	0,925	2,63
	0,206	1,19		0,926	2,66
	0,335	1,63	313,15	0,176	0,46
	0,435	2,05		0,247	0,74
	0,549	2,23		0,309	0,85
	0,626	2,58		0,333	0,93
	0,785	2,93		0,461	1,13
	0,859	3,20		0,496	1,23
	0,945	3,49		0,604	1,50
				0,688	1,59
				0,915	1,68
				0,937	1,84

Tabela D.4: Solubilidade de etileno em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
283,06	0,148	2,00	303,31	0,137	0,34
	0,360	3,34		0,270	0,68
	0,558	4,10		0,454	1,12
	0,809	4,96		0,591	1,58
	1,023	5,68		0,752	1,92
293,04	0,110	0,61	303,31	0,871	2,17
	0,137	0,75		1,023	2,62
	0,174	0,89	313,23	0,219	0,29
	0,259	1,34		0,346	0,50
	0,365	1,70		0,491	0,76
	0,405	1,88		0,618	0,88
	0,521	2,49		0,721	0,99
	0,618	2,59		0,818	1,11
	0,630	2,59		0,919	1,25
	0,788	3,26			
	1,039	4,06			

Tabela D.5: Solubilidade de oxigénio em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
293,15	0,454	0,88	313,15	0,030	0,06
	0,468	0,89		0,063	0,10
	0,610	1,04		0,098	0,12
	0,765	1,25		0,184	0,21
	0,925	1,48		0,270	0,23
	0,995	1,57		0,337	0,30
303,15	0,103	0,19		0,488	0,43
	0,106	0,20		0,547	0,39
	0,214	0,27		0,643	0,51
	0,351	0,38		0,711	0,50
	0,396	0,44		0,793	0,55
	0,473	0,49		0,799	0,54
	0,663	0,76		0,955	0,66
	0,987	1,05			

Tabela D.6: Solubilidade de vapor de água em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
293,15	3	2,18	313,15	4	0,67
	7	5,21		11	1,60
	7	4,80		17	3,33
	12	7,87		26	5,25
	15	10,30		35	7,03
	18	12,95		45	9,45
	20	15,96			
	24	19,45			
303,15	5	1,61			
	12	4,00			
	14	4,81			
	20	6,50			
	22	7,83			
	26	9,67			
	32	11,85			
	35	14,47			

Tabela D.7: Solubilidade de azoto em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
283,11	0,107	0,15	303,08	0,077	0,06
	0,138	0,24		0,173	0,11
	0,591	0,86		0,302	0,14
	0,685	0,99		0,398	0,17
	0,863	1,18		0,501	0,20
	1,022	1,32		0,696	0,25
	1,258	1,54		0,904	0,32
292,95	0,116	0,08	313,08	1,026	0,36
	0,302	0,21		0,190	0,05
	0,478	0,32		0,273	0,06
	0,530	0,32		0,413	0,10
	0,755	0,46		0,605	0,14
	0,912	0,55		0,717	0,17
	1,046	0,64		0,810	0,19
				1,022	0,23

Tabela D.8: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
283,16	0,139	0,87	303,51	0,131	0,36
	0,122	0,79		0,262	0,72
	0,266	1,53		0,422	1,16
	0,279	1,58		0,575	1,52
	0,419	2,19		0,744	1,89
	0,541	2,63		0,849	2,12
	0,742	3,33		1,022	2,49
	0,889	3,76	313,35	0,124	0,18
	1,017	4,21		0,269	0,49
293,37	0,129	0,56		0,438	0,79
	0,273	1,08		0,669	1,18
	0,457	1,64		0,777	1,35
	0,607	2,06		0,887	1,53
	0,803	2,55		1,020	1,75
	1,025	3,08			

Tabela D.9: Solubilidade de etileno em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
282,96	0,198	0,93	303,16	0,114	0,27
	0,426	1,88		0,267	0,63
	0,660	2,58		0,479	1,10
	0,845	3,09		0,665	1,46
	1,041	3,62		0,931	1,96
293,24	0,064	0,24	312,62	1,040	2,14
	0,175	0,62		0,107	0,20
	0,349	1,16		0,233	0,42
	0,538	1,60		0,406	0,74
	0,754	2,09		0,571	1,01
	1,016	2,65		0,840	1,43
				1,038	1,74

Tabela D.10: Solubilidade de oxigénio em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
283,03	0,520	0,07	303,17	0,613	0,06
	0,618	0,10		0,820	0,09
	0,741	0,15		0,983	0,15
	0,850	0,19		1,099	0,19
	0,853	0,19	312,99	0,490	0,03
	0,980	0,24		0,706	0,07
	1,128	0,31		0,834	0,10
293,08	0,499	0,04		1,032	0,15
	0,646	0,08			
	0,876	0,14			
	0,938	0,16			

Tabela D.11: Solubilidade de vapor de água em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
283,10	1,33	1,89	303,84	1,48	0,76
	2,28	2,72		2,09	0,90
	3,46	3,93		3,82	1,78
	4,46	5,06		5,34	2,72
	5,43	5,97		7,47	3,84
	7,25	7,57		10,65	5,70
	8,46	9,36		10,82	5,79
293,14	1,31	0,89	313,54	14,46	7,94
	2,05	1,43		17,68	9,67
	3,28	2,36		1,46	0,26
	5,64	4,22		6,90	1,88
				7,21	1,92
				12,19	2,97
				16,82	4,66

Tabela D.12: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 80:20 recozido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
303,92	0,10	0,44	313,86	0,22	0,53
	0,39	1,51		0,49	1,13
	0,61	2,22		0,70	1,57
	0,81	2,83		0,97	2,09
	1,40	4,45		1,82	3,78
	2,86	7,97		5,82	11,07
	5,79	14,59		10,98	20,57
	5,88	14,72		18,02	34,52
	10,58	24,30		25,79	51,20
	16,06	36,51		33,28	70,54
	20,88	49,13		40,92	95,31
	26,28	63,86	323,74	0,21	0,34
	30,85	78,98		0,47	0,78
	31,06	78,81		0,72	1,16
	35,88	97,16		1,04	1,67
	40,69	123,35		1,83	2,94
				5,53	8,65
				10,95	17,19
				18,45	29,78
				25,86	43,59
				33,37	59,67
				40,80	78,91

Tabela D.13: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 80:20 fundido em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
303,65	0,33	1,51	313,67	0,46	0,76
	0,63	2,54		0,65	1,10
	0,81	3,12		0,88	1,57
	1,60	5,53		2,40	4,59
	3,08	9,29		4,80	9,77
	5,86	16,80		9,25	19,37
	10,96	29,18		15,14	33,41
	16,08	44,16		20,83	47,92
	20,77	59,40		26,20	62,48
	25,80	77,23		30,84	76,04
303,65	30,78	96,63	323,51	0,29	0,37
				0,62	0,87
				0,82	1,19
				1,71	2,62
				4,82	7,96
				9,97	17,16
				14,89	26,50
				20,57	38,29
				26,52	51,51
				30,88	61,99

Tabela D.14: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 80:20 fundido e arrefecido bruscamente em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³
305,16	0,38	1,46	323,74	0,34	0,56
	1,91	5,11		0,81	1,39
	5,81	13,28		1,89	3,05
	10,98	23,76		5,95	9,27
	15,83	35,18		10,91	17,25
	20,93	47,96		15,93	25,96
	25,89	62,31		20,94	35,49
	31,17	80,86		26,14	46,64
	35,80	100,71		31,21	58,80
313,88	0,34	0,66		35,99	71,48
	0,58	1,16			
	0,74	1,49			
	1,86	3,64			
	5,80	10,65			
	11,01	20,38			
	15,85	30,08			
	20,89	41,22			
	25,88	53,55			
	30,87	67,72			
	35,96	84,65			

Tabela D.15: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura com 20 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
284,07	0,158	0,76	0,95
	0,312	1,37	1,72
	0,492	2,00	2,50
	0,616	2,55	3,18
	0,815	3,34	4,18
	1,000	4,03	5,04
	1,098	4,45	5,56
293,87	0,121	0,47	0,59
	0,315	1,18	1,47
	0,721	2,51	3,14
	1,032	3,42	4,27
302,98	0,116	0,33	0,41
	0,256	0,72	0,90
	0,404	1,12	1,40
	0,592	1,60	2,00
	0,730	1,95	2,43
	0,869	2,29	2,86
	1,019	2,63	3,29
312,09	0,590	0,96	1,20
	0,715	1,06	1,33
	0,862	1,21	1,52
	1,023	1,40	1,75

Tabela D.16: Solubilidade de etileno em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,35	0,111	0,29	0,35
	0,257	0,71	0,85
	0,412	1,08	1,29
	0,562	1,39	1,66
	0,723	1,74	2,09
	0,931	2,11	2,54
	1,023	2,27	2,73
292,69	0,110	0,21	0,25
	0,214	0,42	0,51
	0,355	0,74	0,89
	0,549	1,07	1,28
	0,632	1,21	1,45
	0,796	1,49	1,79
	0,899	1,66	1,99
	1,023	1,84	2,21
302,57	0,106	0,17	0,21
	0,228	0,37	0,44
	0,355	0,56	0,67
	0,511	0,78	0,94
	0,657	1,00	1,20
	0,775	1,17	1,40
	0,918	1,36	1,63
	1,021	1,49	1,79
312,08	0,616	0,77	0,92
	0,695	0,90	1,08
	0,872	1,08	1,30
	1,029	1,25	1,50

Tabela D.17: Solubilidade de oxigénio em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,66	0,180	0,04	0,05
	0,285	0,08	0,09
	0,322	0,08	0,10
	0,327	0,11	0,13
	0,377	0,18	0,21
	0,430	0,18	0,21
	0,490	0,19	0,23
	0,525	0,26	0,31
	0,646	0,30	0,36
	0,671	0,32	0,39
	0,675	0,34	0,41
	0,743	0,40	0,48
	0,876	0,46	0,55
	0,912	0,48	0,58
	1,021	0,55	0,66
	1,046	0,56	0,67
293,53	0,152	0,08	0,10
	0,299	0,15	0,18
	0,305	0,11	0,13
	0,435	0,23	0,28
	0,576	0,31	0,37
	0,624	0,29	0,35
	0,727	0,40	0,48
	0,873	0,50	0,60
	1,023	0,61	0,73
	1,058	0,61	0,73

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
303,08	0,145	0,06	0,07
	0,172	0,04	0,05
	0,269	0,13	0,16
	0,331	0,16	0,19
	0,442	0,25	0,29
	0,466	0,28	0,33
	0,613	0,38	0,46
	0,699	0,43	0,52
	0,813	0,54	0,65
	0,859	0,52	0,63
	1,021	0,66	0,80
	1,059	0,74	0,88
313,18	0,100	0,18	0,22
	0,109	0,14	0,17
	0,128	0,21	0,25
	0,226	0,26	0,31
	0,245	0,30	0,36
	0,258	0,29	0,34
	0,294	0,38	0,46
	0,308	0,38	0,46
	0,373	0,40	0,47
	0,380	0,42	0,51
	0,405	0,54	0,65
	0,462	0,54	0,65
	0,526	0,59	0,71
	0,529	0,52	0,63
	0,657	0,73	0,87
	0,672	0,74	0,89
	0,713	0,75	0,90

T/K	p/bar	C/cm³(STP)cm⁻³	C_a/cm³(STP)cm⁻³
(continuação da tabela)			
	0,844	0,87	1,04
	0,849	0,89	1,06
	0,866	0,92	1,10
	1,006	0,99	1,19
	1,018	1,01	1,21

Tabela D.18: Solubilidade de azoto em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,02	0,224	0,07	0,08
	0,385	0,15	0,18
	0,534	0,24	0,29
	0,721	0,35	0,42
	0,853	0,43	0,52
	1,051	0,55	0,66
293,67	0,128	0,09	0,11
	0,320	0,20	0,24
	0,522	0,39	0,46
	0,708	0,56	0,67
	0,865	0,70	0,84
	1,043	0,85	1,02
303,47	0,124	0,05	0,06
	0,131	0,04	0,05
	0,271	0,12	0,14
	0,315	0,13	0,15
	0,518	0,23	0,27
	0,723	0,29	0,35
	1,034	0,44	0,53
	1,040	0,42	0,50
313,15	0,132	0,10	0,12
	0,315	0,21	0,25
	0,516	0,34	0,41
	0,763	0,49	0,59
	1,047	0,63	0,76

Tabela D.19: Solubilidade de vapor de água em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.

T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,33	1,36	1,34	1,60
	2,70	2,50	2,99
	3,73	3,06	3,67
	4,53	3,56	4,27
	4,93	4,20	5,04
293,17	1,63	0,95	1,14
	6,32	4,26	5,11
	12,99	8,20	9,84
	14,09	8,60	10,32
303,08	6,46	2,83	3,39
	10,39	4,40	5,29
	15,06	5,23	6,28
	16,88	6,34	7,61
	23,79	8,59	10,30
	23,90	8,49	10,19
	26,64	9,55	11,46
313,08	3,23	0,75	0,90
	10,07	2,58	3,09
	10,12	2,65	3,19
	16,53	4,16	5,00
	23,64	5,43	6,52
	26,19	6,34	7,61
	28,78	6,25	7,50
	33,56	7,41	8,90

Tabela D.20: Solubilidade do dióxido de carbono em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura com 10 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,10	0,123	0,98	1,08
	0,278	1,95	2,15
	0,402	2,59	2,85
	0,472	2,98	3,28
	0,628	3,73	4,10
	0,735	4,10	4,51
	0,921	4,95	5,45
	1,007	5,33	5,86
	1,047	5,34	5,88
293,18	0,130	0,71	0,78
	0,280	1,39	1,53
	0,487	2,23	2,45
	0,681	2,92	3,21
	0,922	3,73	4,11
	1,065	4,20	4,62
303,22	0,136	0,49	0,54
	0,283	0,98	1,08
	0,468	1,54	1,70
	0,638	2,03	2,23
	0,814	2,51	2,76
	1,098	3,23	3,56
313,41	0,145	0,36	0,40
	0,297	0,72	0,79
	0,459	1,09	1,20
	0,631	1,47	1,62
	0,798	1,84	2,02
	1,082	2,43	2,67

Tabela D.21: Solubilidade de etileno em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,05	0,158	0,42	0,46
	0,327	0,77	0,85
	0,472	1,03	1,14
	0,636	1,33	1,47
	0,816	1,64	1,81
	1,026	2,01	2,21
	1,092	2,08	2,29
294,31	0,129	0,23	0,25
	0,275	0,47	0,52
	0,435	0,74	0,82
	0,579	1,02	1,12
	0,763	1,30	1,43
	1,044	1,69	1,85
303,25	0,122	0,17	0,19
	0,317	0,47	0,52
	0,511	0,73	0,80
	0,722	1,00	1,10
	1,025	1,32	1,46
313,12	0,315	0,40	0,44
	0,469	0,59	0,65
	0,640	0,80	0,88
	0,840	1,03	1,14
	1,070	1,30	1,43

Tabela D.22: Solubilidade de oxigénio em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,03	0,319	0,09	0,10
	0,474	0,14	0,15
	0,618	0,19	0,21
	0,819	0,25	0,28
	0,951	0,30	0,33
	1,048	0,33	0,36
293,15	0,309	0,05	0,05
	0,413	0,07	0,07
	0,452	0,08	0,08
	0,561	0,10	0,11
	0,601	0,11	0,13
	0,705	0,13	0,15
	0,736	0,14	0,16
	0,852	0,17	0,19
	0,864	0,17	0,19
	1,008	0,21	0,23
	1,017	0,22	0,24

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
303,17	0,379	0,06	0,06
	0,529	0,08	0,09
	0,698	0,11	0,13
	0,860	0,15	0,16
	1,092	0,20	0,22
313,09	0,417	0,05	0,05
	0,538	0,07	0,08
	0,713	0,10	0,11
	0,868	0,13	0,14
	1,035	0,16	0,18

Tabela D.23: Solubilidade de vapor de água em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.

T/K	p/10 ⁻³ bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
283,63	1,07	1,03	1,14
	1,08	1,18	1,30
	1,84	2,12	2,33
	2,63	2,67	2,94
	2,70	2,63	2,89
	4,07	3,93	4,32
	5,05	4,91	5,40
	6,57	6,22	6,84
	8,49	8,08	8,89
	10,07	9,90	10,89
292,97	1,48	1,00	1,10
	1,97	1,35	1,49
	5,18	3,45	3,79
	10,36	6,90	7,59
	14,66	9,91	10,90
	19,66	13,25	14,57
302,97	1,90	1,03	1,13
	3,95	1,59	1,75
	12,36	4,85	5,34
	19,79	7,88	8,67
	26,50	10,63	11,69
	32,32	12,93	14,22
	37,32	15,23	16,75

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
312,96	1,30	0,29	0,32
	7,35	1,81	1,99
	15,41	3,82	4,20
	23,92	5,76	6,33
	29,13	7,15	7,86
	34,49	8,55	9,40
	39,74	9,95	10,95
	44,07	11,46	12,61

Tabela D.24: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 recozido em função da pressão e da temperatura, 20 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
303,87	0,38	1,39	1,74
	0,42	1,70	2,12
	0,65	2,33	2,92
	0,66	2,38	2,97
	0,68	2,19	2,74
	0,80	2,93	3,66
	1,03	3,65	4,56
	2,07	6,45	8,06
	5,76	16,40	20,50
	10,57	28,07	35,09
	15,66	37,55	46,94
	20,76	47,50	59,38
	25,72	57,73	72,16
	30,76	68,75	85,94
	35,84	80,23	100,29
	40,82	91,60	114,50
	45,44	102,75	128,44
	50,29	115,98	144,97
313,83	0,36	1,19	1,49
	0,65	2,03	2,54
	0,81	2,50	3,13
	1,20	3,48	4,35
	2,30	6,19	7,74
	5,88	13,88	17,35
	10,77	23,14	28,93
	15,84	31,70	39,62
	20,91	40,07	50,09

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
	25,91	48,75	60,93
	30,83	57,52	71,90
	35,78	66,29	82,87
	40,83	75,27	94,08
	45,76	84,30	105,37
	50,07	92,05	115,06
323,77	0,35	0,65	0,81
	0,70	1,31	1,63
	0,87	1,62	2,02
	1,11	2,05	2,57
	1,87	3,48	4,35
	5,92	10,72	13,40
	10,74	17,90	22,37
	15,89	24,97	31,21
	21,00	32,27	40,34
	25,82	39,29	49,11
	30,80	46,74	58,43
	35,87	54,89	68,61
	40,80	62,16	77,70
	45,72	69,32	86,64
	50,16	75,72	94,64

Tabela D.25: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 fundido em função da pressão e da temperatura, 10 % de cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
303,48	0,21	0,89	0,99
	0,23	1,35	1,50
	0,28	1,19	1,32
	0,39	2,04	2,27
	0,55	2,14	2,38
	0,58	2,27	2,52
	0,70	3,12	3,46
	0,76	3,56	3,96
	0,88	3,11	3,45
	0,90	3,14	3,48
	1,02	4,40	4,89
	1,09	4,58	5,09
	1,59	5,14	5,71
	2,03	7,58	8,42
	6,02	16,33	18,15
	6,12	17,87	19,86
	10,84	27,01	30,01
	15,40	34,67	38,52
	16,04	36,99	41,10
	21,68	47,40	52,67
	22,95	48,26	53,62
	28,29	60,09	66,77
	30,70	62,87	69,86
	35,78	74,87	83,19
	38,24	77,59	86,21
	43,02	89,54	99,48
	44,71	90,71	100,79

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
	51,14	104,77	116,41
	51,38	106,75	118,61
313,50	0,21	0,60	0,67
	0,98	2,01	2,24
	5,95	11,90	13,23
	10,89	19,61	21,79
	21,32	35,12	39,02
	30,68	47,59	52,88
	40,64	60,13	66,82
	51,30	75,46	83,84
323,38	0,26	0,32	0,36
	0,67	0,93	1,03
	0,76	1,06	1,17
	2,36	2,95	3,28
	5,99	7,69	8,55
	10,99	13,44	14,94
	20,92	26,41	29,34
	25,94	32,11	35,68
	31,05	37,87	42,07
	36,10	43,41	48,23
	36,10	43,33	48,14
	40,86	47,95	53,28
	45,73	52,45	58,28
	51,70	57,73	64,14

Tabela D.26: Solubilidade do dióxido de carbono a altas pressões em PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente em função da pressão e da temperatura, 5 % cristalinidade.

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
304,65	0,43	1,92	2,02
	0,93	3,61	3,80
	1,97	6,87	7,23
	6,87	19,19	20,20
	10,92	26,94	28,36
	10,95	26,68	28,08
	18,30	41,18	43,35
	25,48	55,29	58,20
	35,58	74,78	78,71
	43,28	92,53	97,40
	51,50	111,25	117,11
313,54	0,36	1,07	1,13
	0,64	1,82	1,92
	0,79	2,07	2,18
	1,07	2,58	2,72
	2,01	4,53	4,77
	6,18	12,39	13,04
	11,92	21,88	23,04
	16,11	30,05	31,64
	21,05	37,83	39,82
	28,27	50,41	53,06
	35,62	62,26	65,54
	43,06	74,63	78,56
	51,21	86,75	91,31
323,45	0,28	0,57	0,60
	0,53	1,13	1,19
	0,95	1,86	1,96

T/K	p/bar	C/cm ³ (STP)cm ⁻³	C _a /cm ³ (STP)cm ⁻³
(continuação da tabela)			
	1,87	3,38	3,56
	5,83	9,19	9,67
	13,38	19,74	20,78
	20,79	29,93	31,50
	28,38	40,34	42,46
	35,68	49,76	52,37
	43,23	58,94	62,04
	51,58	66,78	70,29

Tabela D.27: Solubilidade de dióxido de carbono em Quitosano em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹
283,15	0,059	0,00154
	0,196	0,00297
	0,339	0,00420
	0,471	0,00503
	0,610	0,00592
	0,757	0,00680
	0,881	0,00772
	0,949	0,00787
293,15	0,121	0,00135
	0,249	0,00228
	0,378	0,00321
	0,496	0,00377
	0,620	0,00433
	0,744	0,00501
	0,885	0,00555
	0,950	0,00574
303,15	0,078	0,00081
	0,302	0,00191
	0,422	0,00252
	0,547	0,00296
	0,669	0,00344
	0,799	0,00370
	0,817	0,00373
	0,886	0,00415
	0,941	0,00413

Tabela D.28: Solubilidade de oxigénio em Quitosano em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹
283,15	0,161	0,00026
	0,206	0,00039
	0,354	0,00065
	0,523	0,00097
	0,675	0,00121
	0,839	0,00141
	0,977	0,00154
293,15	0,075	0,00006
	0,155	0,00013
	0,279	0,00026
	0,425	0,00038
	0,553	0,00048
	0,687	0,00058
	0,825	0,00066
	0,985	0,00083
303,15	0,319	0,00020
	0,454	0,00028
	0,570	0,00033
	0,709	0,00038
	0,944	0,00043

Tabela D.29: Solubilidade de azoto em Quitosano em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹	T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹
283,23	0,127	0,00002	303,19	0,307	0,00004
	0,203	0,00002		0,406	0,00004
	0,302	0,00003		0,645	0,00007
	0,433	0,00005		0,696	0,00007
	0,511	0,00006		0,799	0,00008
	0,612	0,00007		0,898	0,00009
	0,714	0,00008		1,007	0,00011
	0,806	0,00010	313,05	0,108	0,00002
	0,906	0,00011		0,199	0,00003
	1,023	0,00012		0,304	0,00004
293,20	0,094	0,00002		0,400	0,00005
	0,107	0,00002		0,522	0,00006
	0,232	0,00003		0,604	0,00007
	0,247	0,00003		0,696	0,00008
	0,322	0,00004		0,816	0,00009
	0,342	0,00004		0,909	0,00010
	0,426	0,00005		1,010	0,00011
	0,471	0,00005			
	0,528	0,00006			
	0,616	0,00007			
	0,661	0,00008			
	0,706	0,00008			
	0,815	0,00009			
	0,902	0,00011			
	0,975	0,00011			
	1,030	0,00012			

Tabela D.30: Solubilidade de vapor de água em Quitosano em função da pressão e da temperatura.

T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹	T/K	p/bar	C/g.g ⁻¹
284,80	0,002	0,06813	304,05	0,007	0,07262
	0,004	0,10400		0,011	0,0974
	0,005	0,14089		0,014	0,11544
	0,006	0,16279		0,016	0,1261
	0,007	0,18338		0,024	0,18378
	0,008	0,19695	314,08	0,005	0,02789
	0,010	0,23981		0,009	0,04575
294,70	0,004	0,07391		0,013	0,05329
	0,007	0,11240		0,023	0,07410
	0,011	0,17139		0,025	0,07658
	0,013	0,18951		0,039	0,09162
				0,047	0,11827
				0,055	0,12629
				0,061	0,12770

Apêndice E

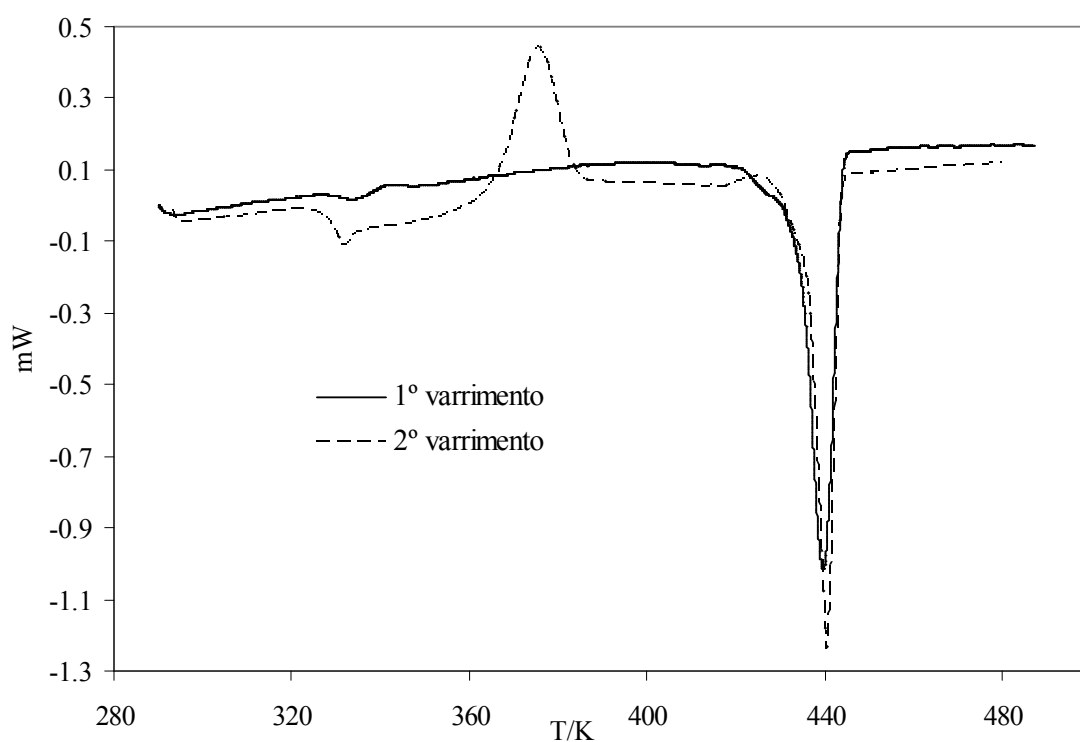


Figura E.1: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 sem tratamento.

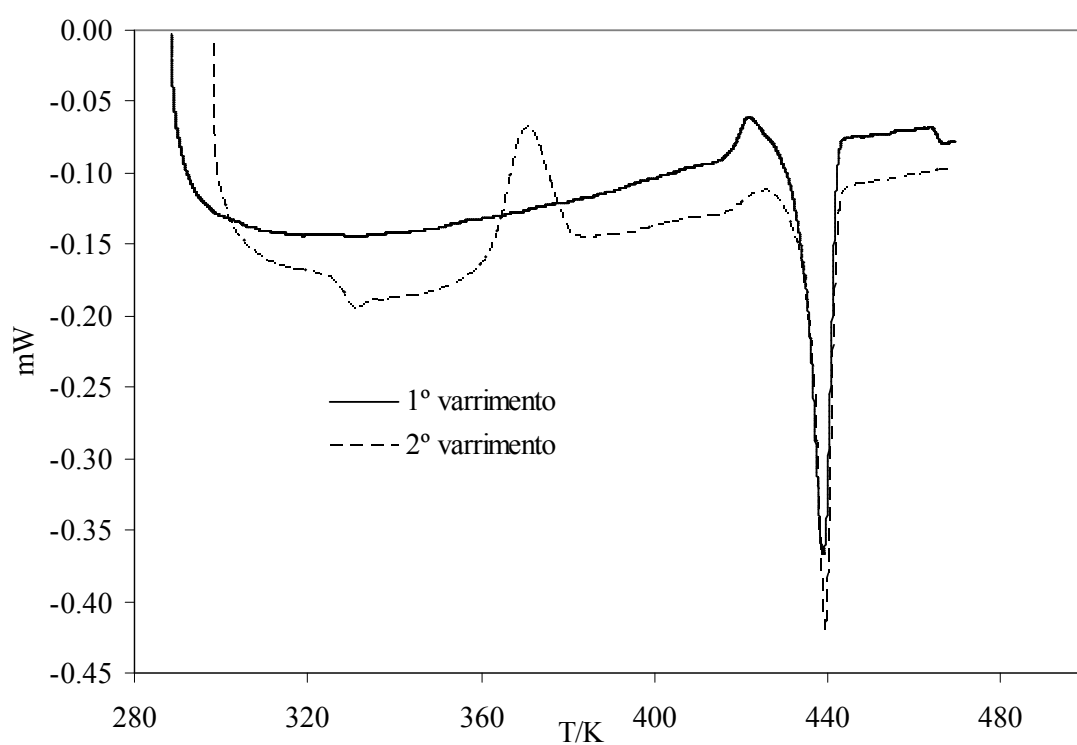


Figura E.2: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 com tratamento térmico por recozimento a 348 K.

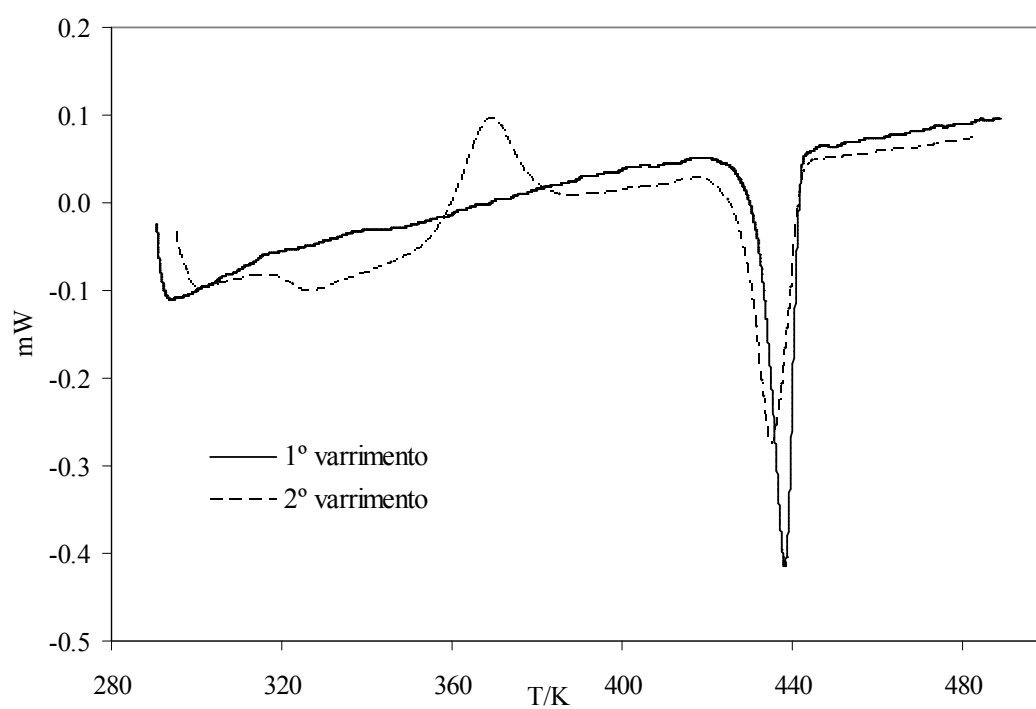


Figura E.3: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 recozido a 336 K.

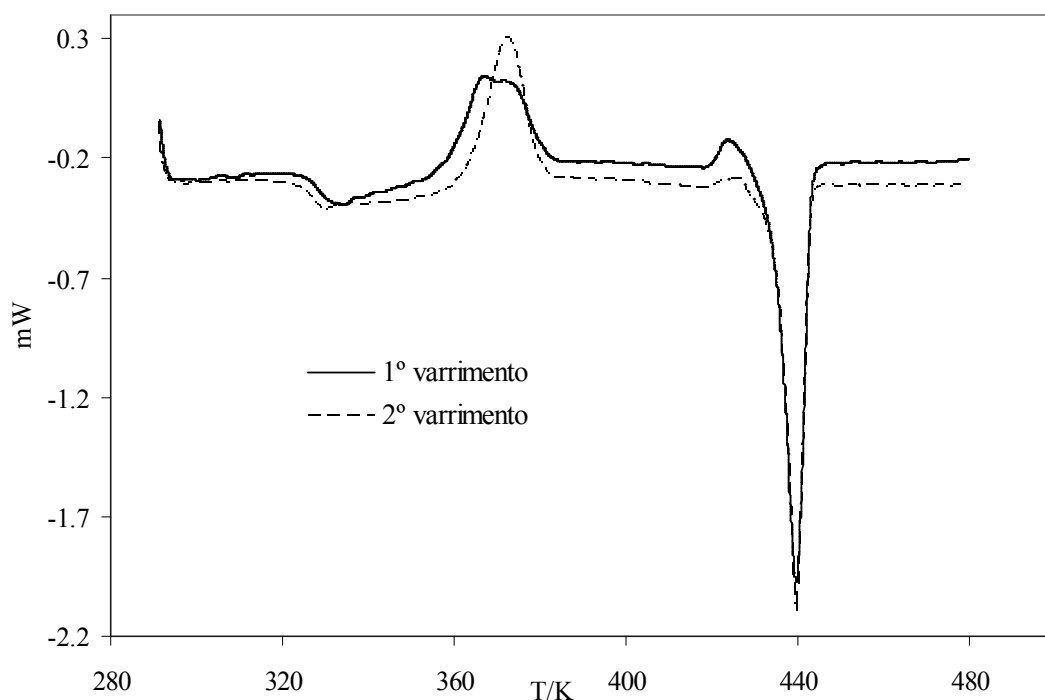


Figura E.4: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 com tratamento térmico por fusão, aquecimento até 523 K a 2 Kmin^{-1} e arrefecimento até temperatura ambiente a 10 Kmin^{-1} .

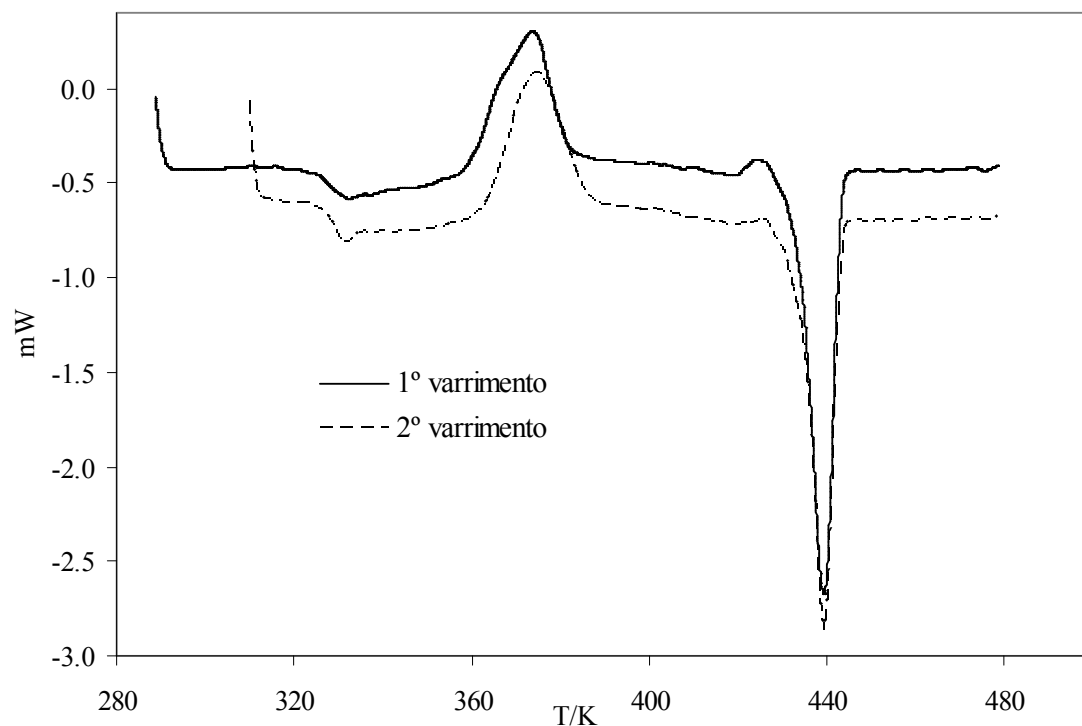


Figura E.5: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 98:2 com tratamento térmico por fusão a 523 K a 2 Kmin^{-1} e arrefecimento brusco a 259 K.

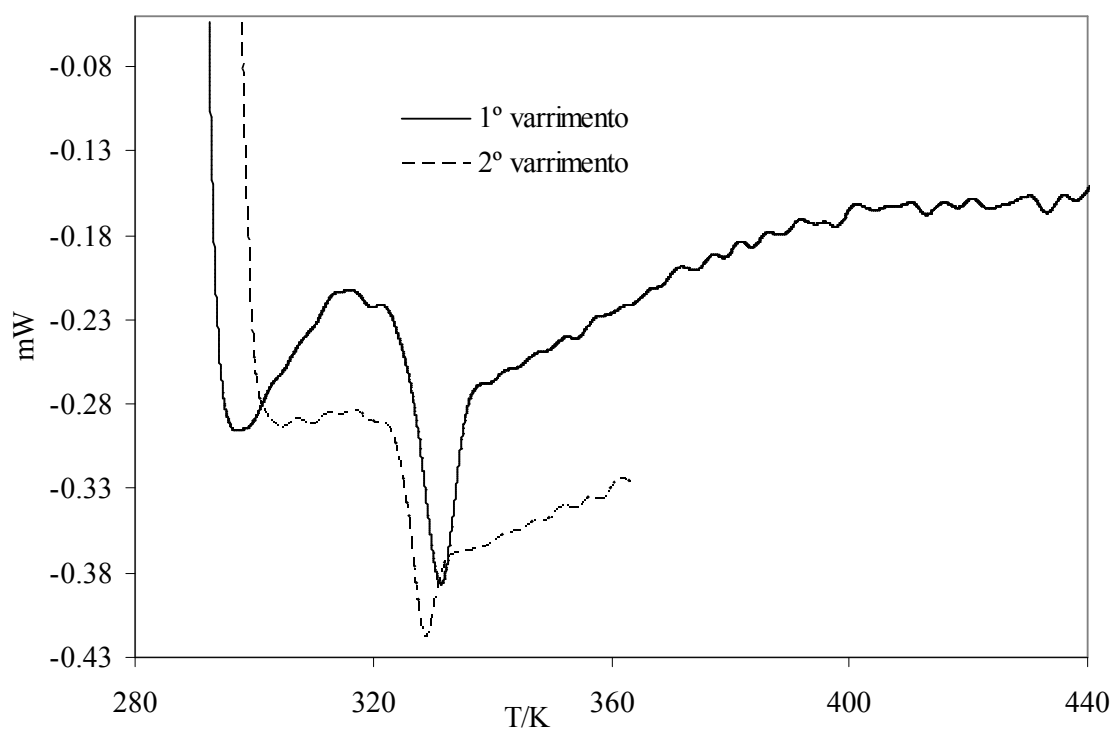


Figura E.6: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 80:20 sem qualquer tratamento.

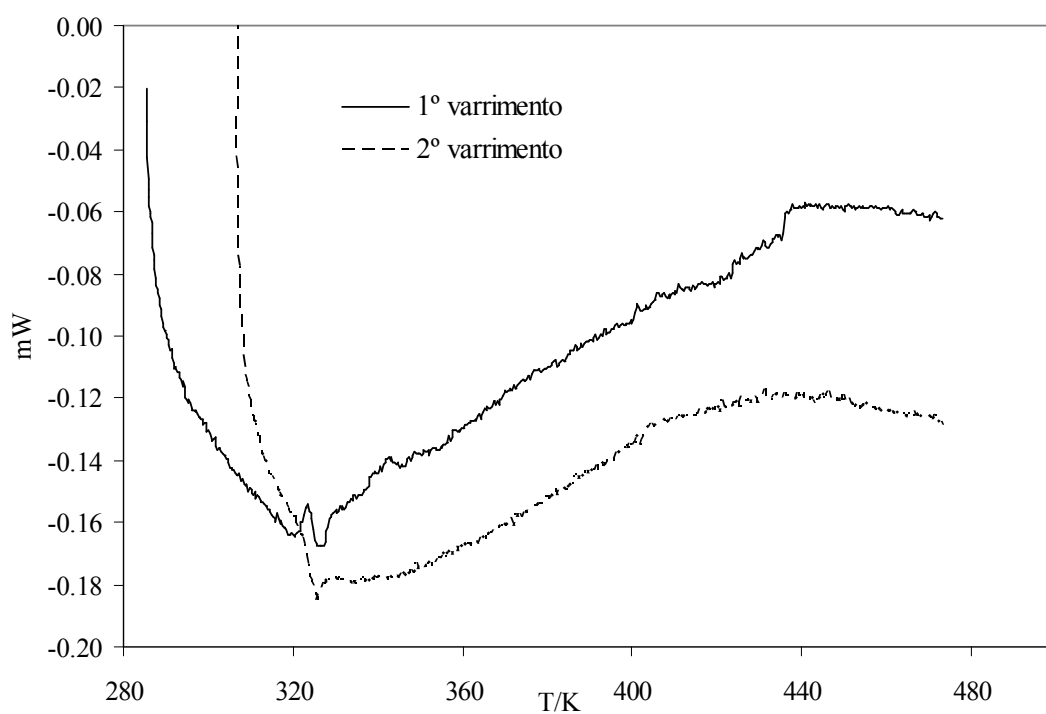


Figura E.7: 1º e 2º varrimento da análise térmica de PLA 80:20 com tratamento térmico por recozimento a 348 K.

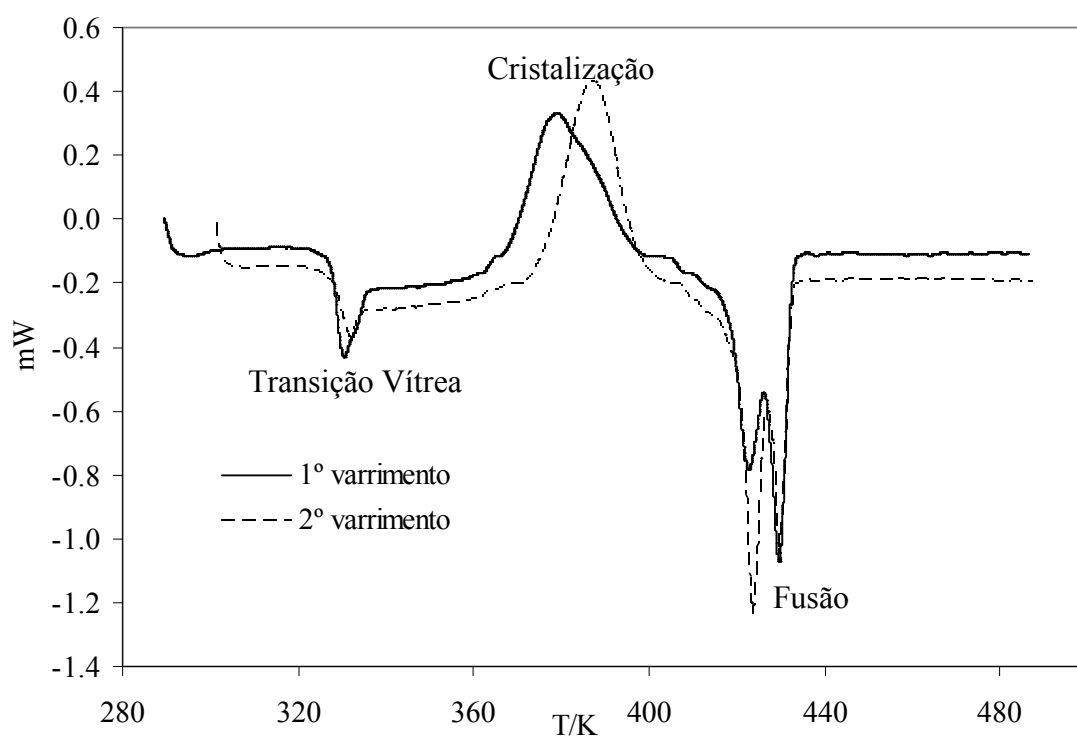


Figura E.8: 1° varrimento e o 2° varrimento pela análise térmica de PLA 96:4 sem qualquer tratamento térmico.

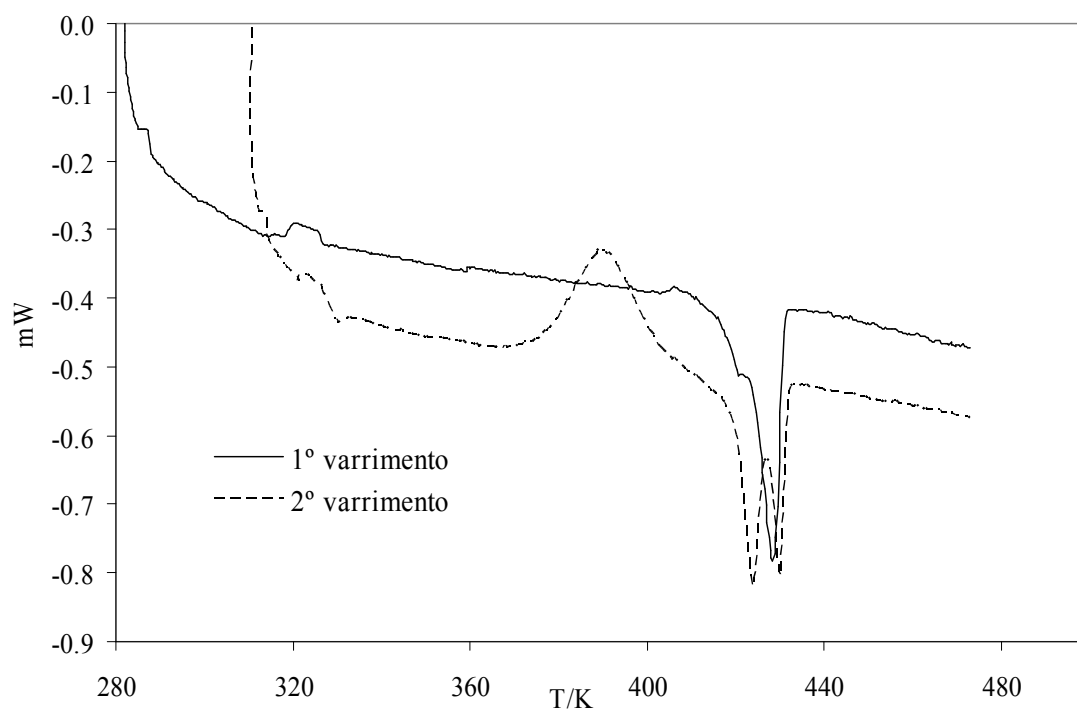


Figura E.9: 1° e 2° varrimento da análise térmica de PLA 96:4 com recozimento a 348 K.

Apêndice F

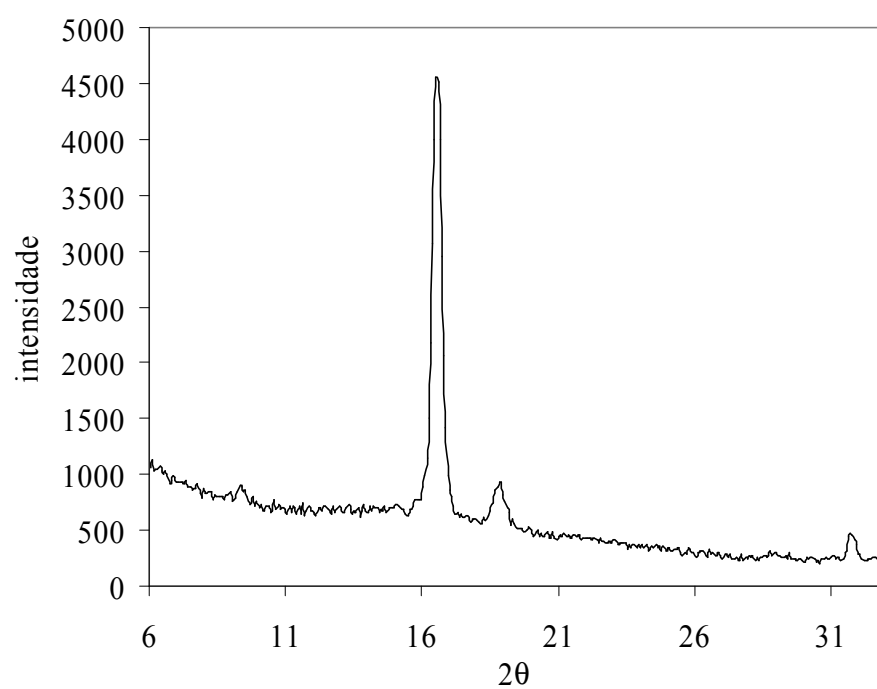


Figura F.1: Difratograma do PLA 98:2 recozido a 336 K.

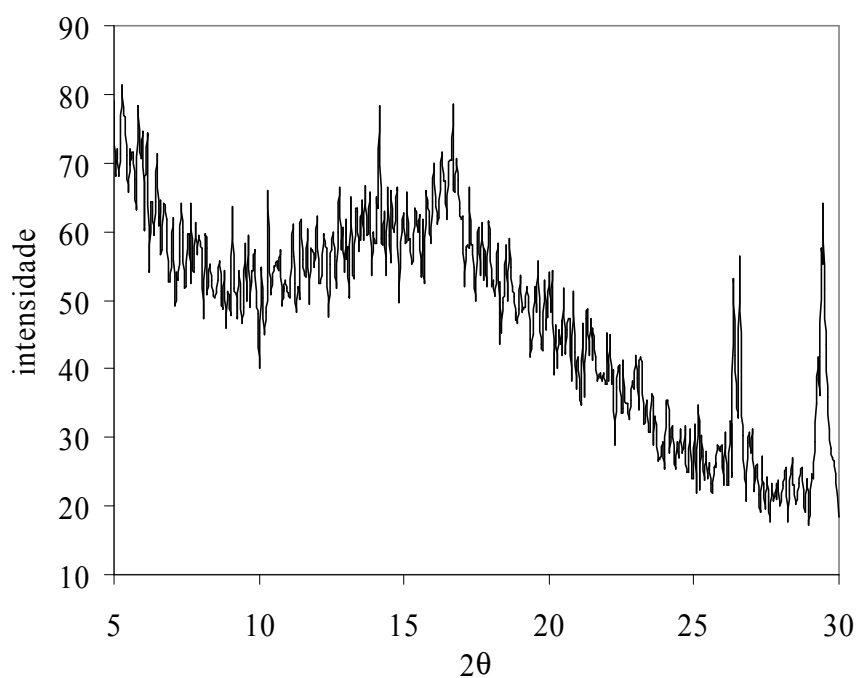


Figura F.2: Difrátograma do PLA 98:2 fundido a 523 K a 2 Kmin⁻¹ e arrefecido até à temperatura ambiente a 10 Kmin⁻¹.

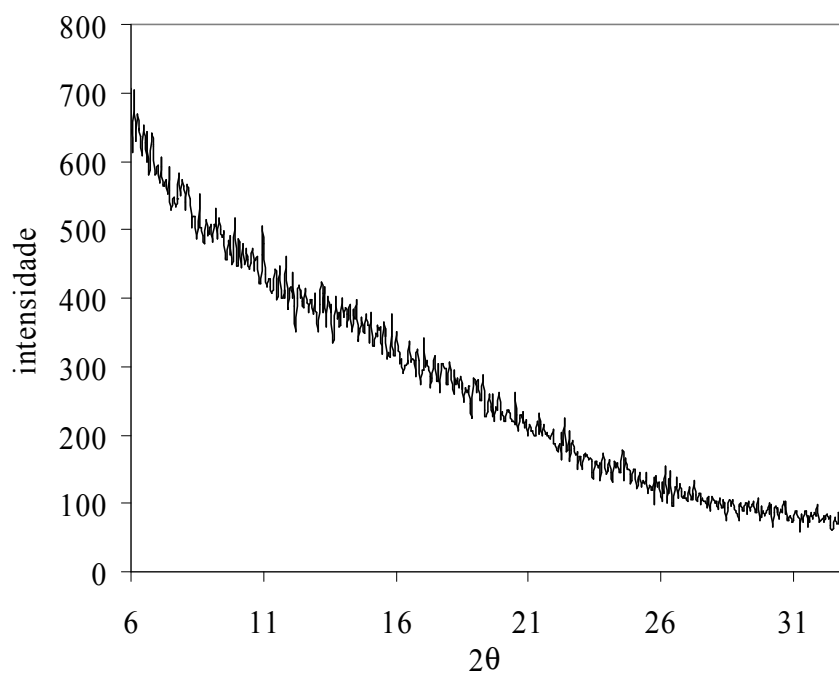


Figura F.3: Difrátograma do PLA 98:2 fundido a 523 K a 2 Kmin⁻¹ e arrefecido rapidamente colocando o filme a uma temperatura de 259 K.

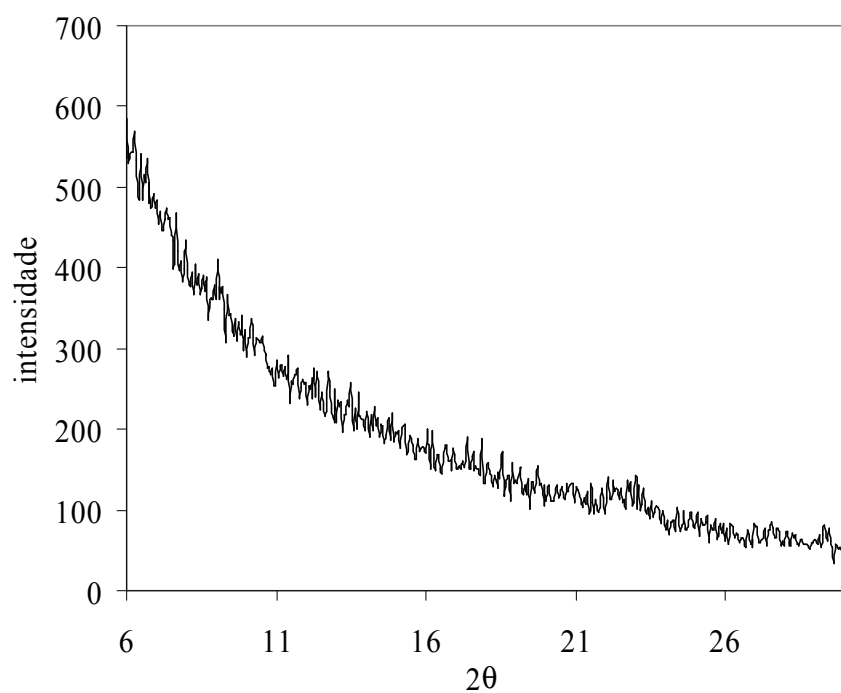


Figura F.4: Difratoograma do PLA 80:20 recozido a 348 K.

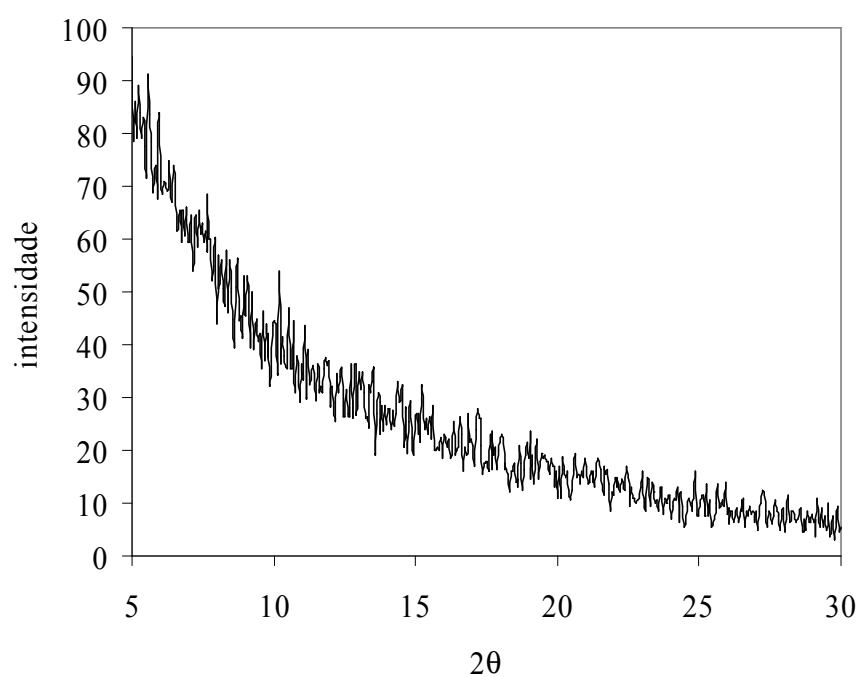


Figura F.5: Difratoograma do PLA 80:20 fundido a 493 K e arrefecido bruscamente a 259 K.

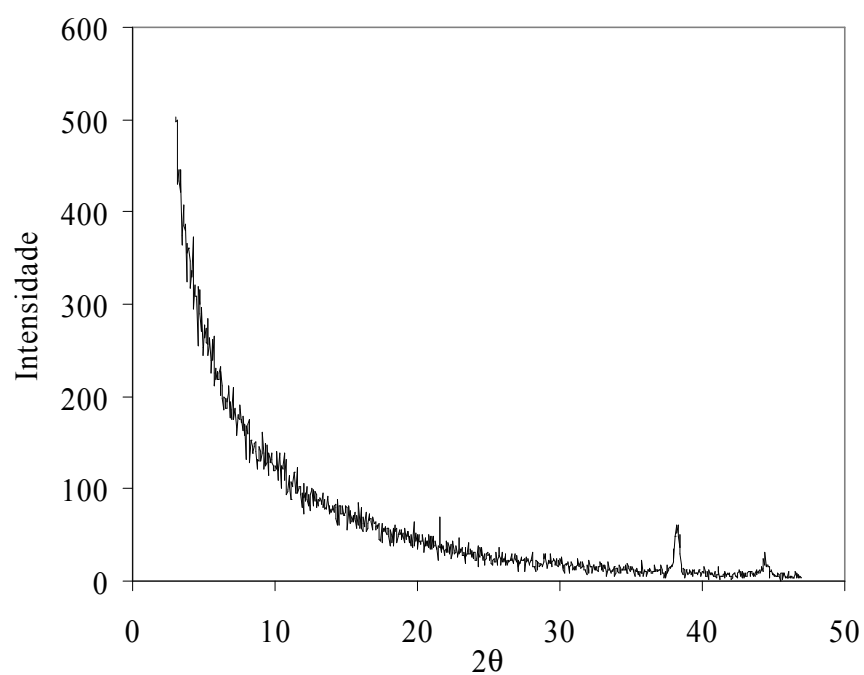


Figura F.6: Difratograma do quitosano fundido.

Apêndice G

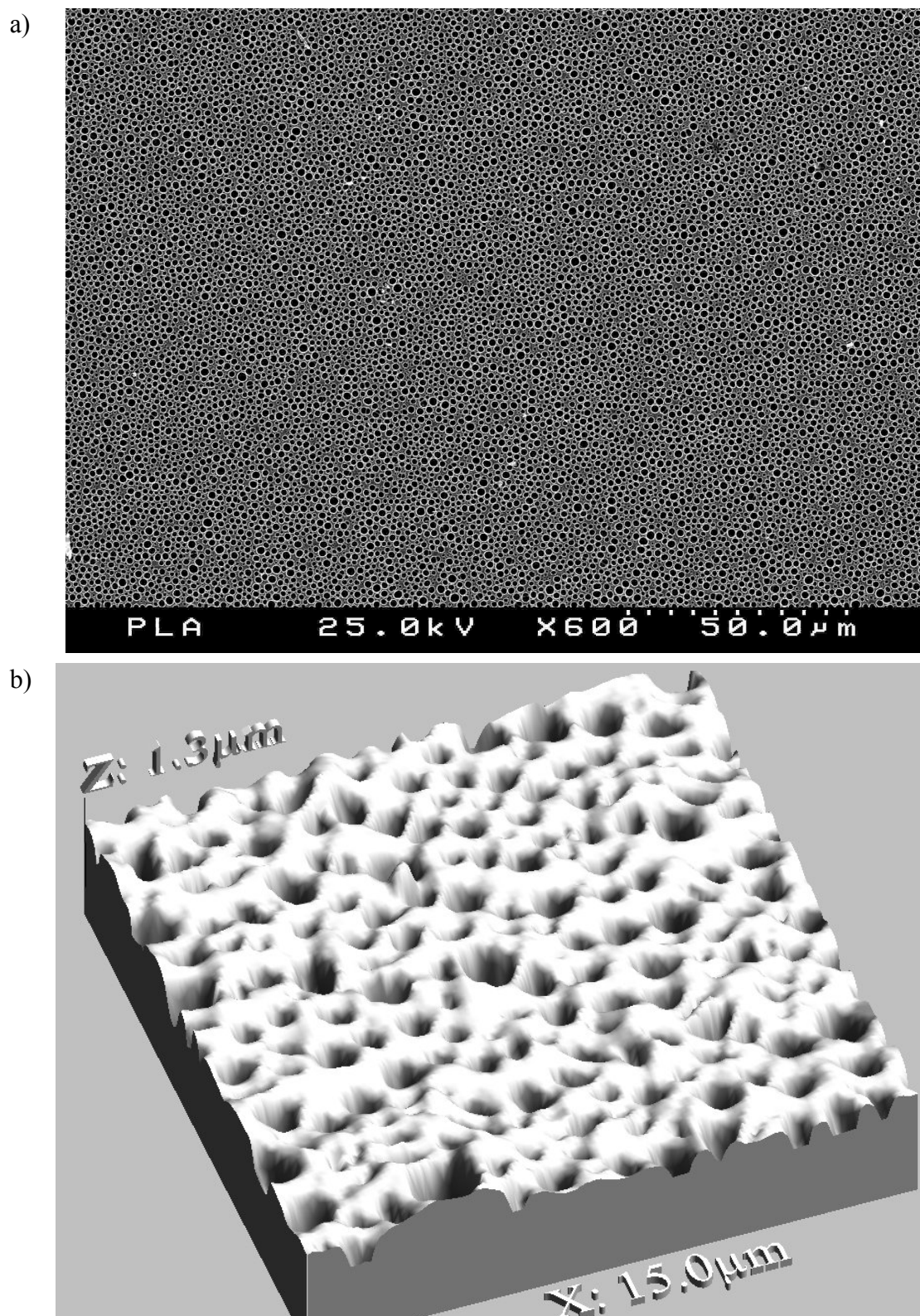


Figura G.1: Imagens da superfície do filme de PLA 98:2 recozido. a) Imagem em SEM. b) Imagem 3D em AFM.

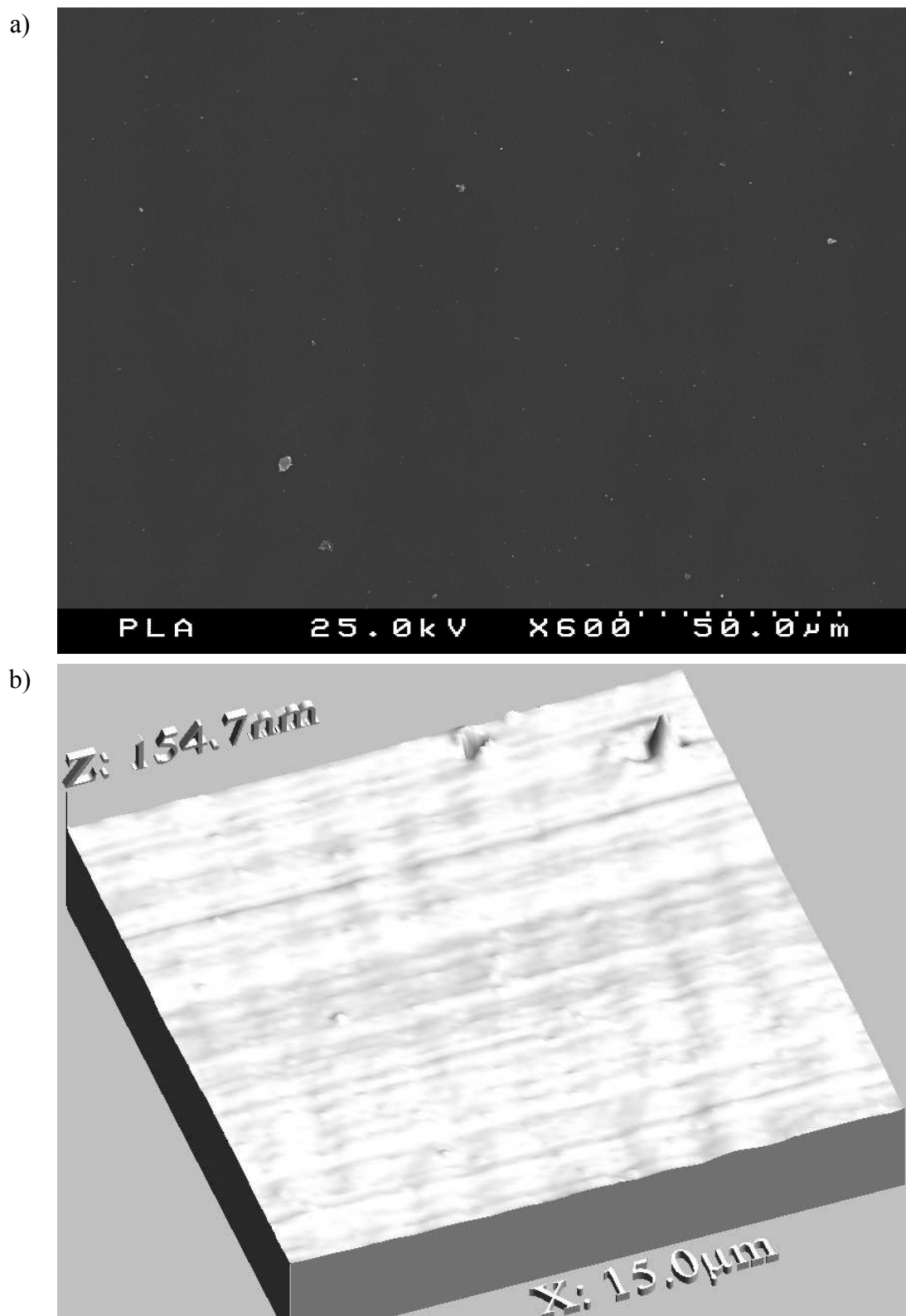


Figura G.2: Imagens da superfície do filme de PLA 98:2 fundido e arrefecido lentamente.

a) Imagem em SEM. b) Imagem 3D em AFM.

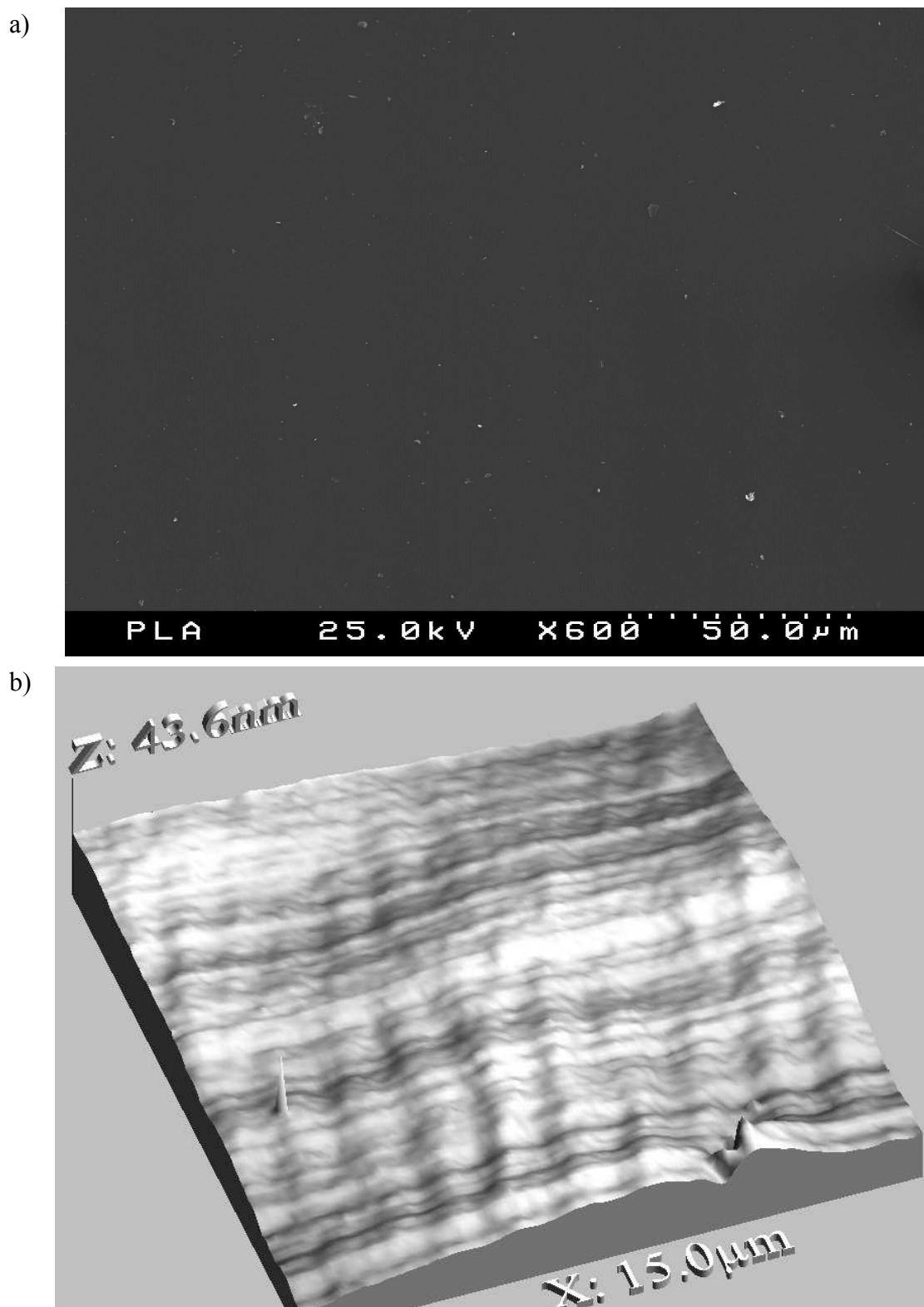


Figura G.3: Imagens da superfície do filme de PLA 98:2 fundido e arrefecido bruscamente. a) Imagem em SEM. b) Imagem 3D em AFM.

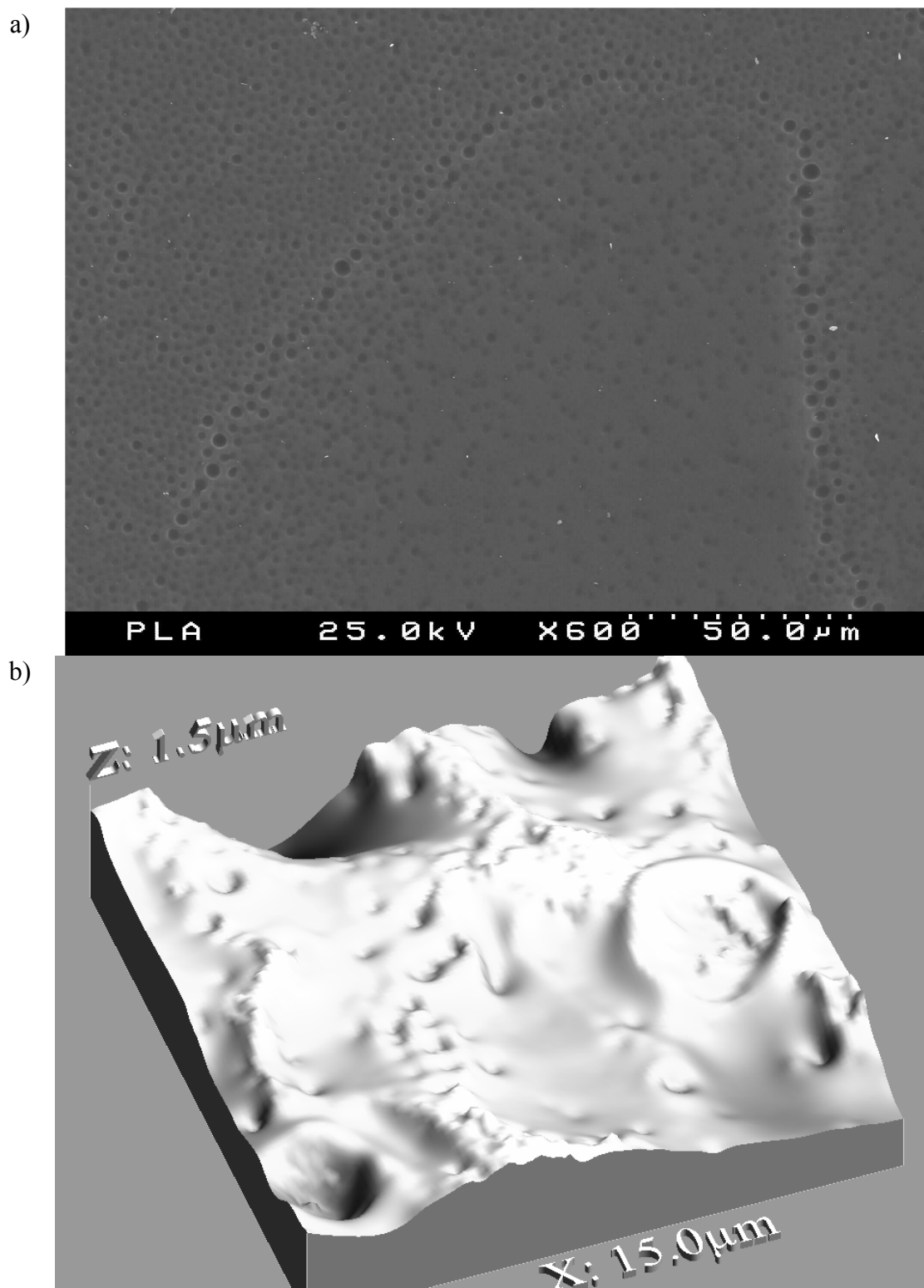


Figura G.4: Imagens da superfície do filme de PLA 80:20 recozido. a) Imagem em SEM.
b) Imagem 3D em AFM.

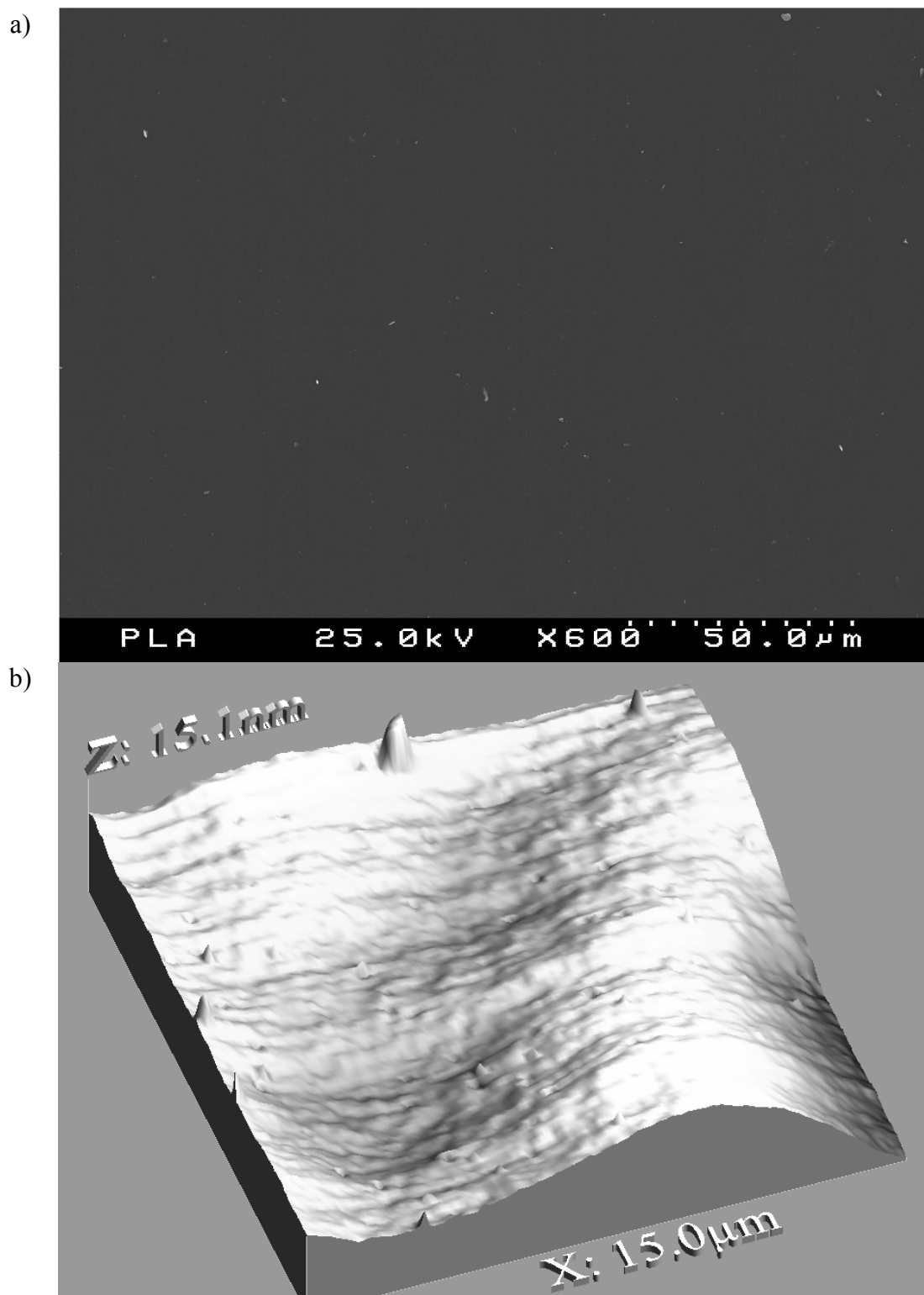


Figura G.5: Imagens da superfície do filme de PLA 80:20 fundido e arrefecido lentamente. a) Imagem em SEM. b) Imagem 3D em AFM.

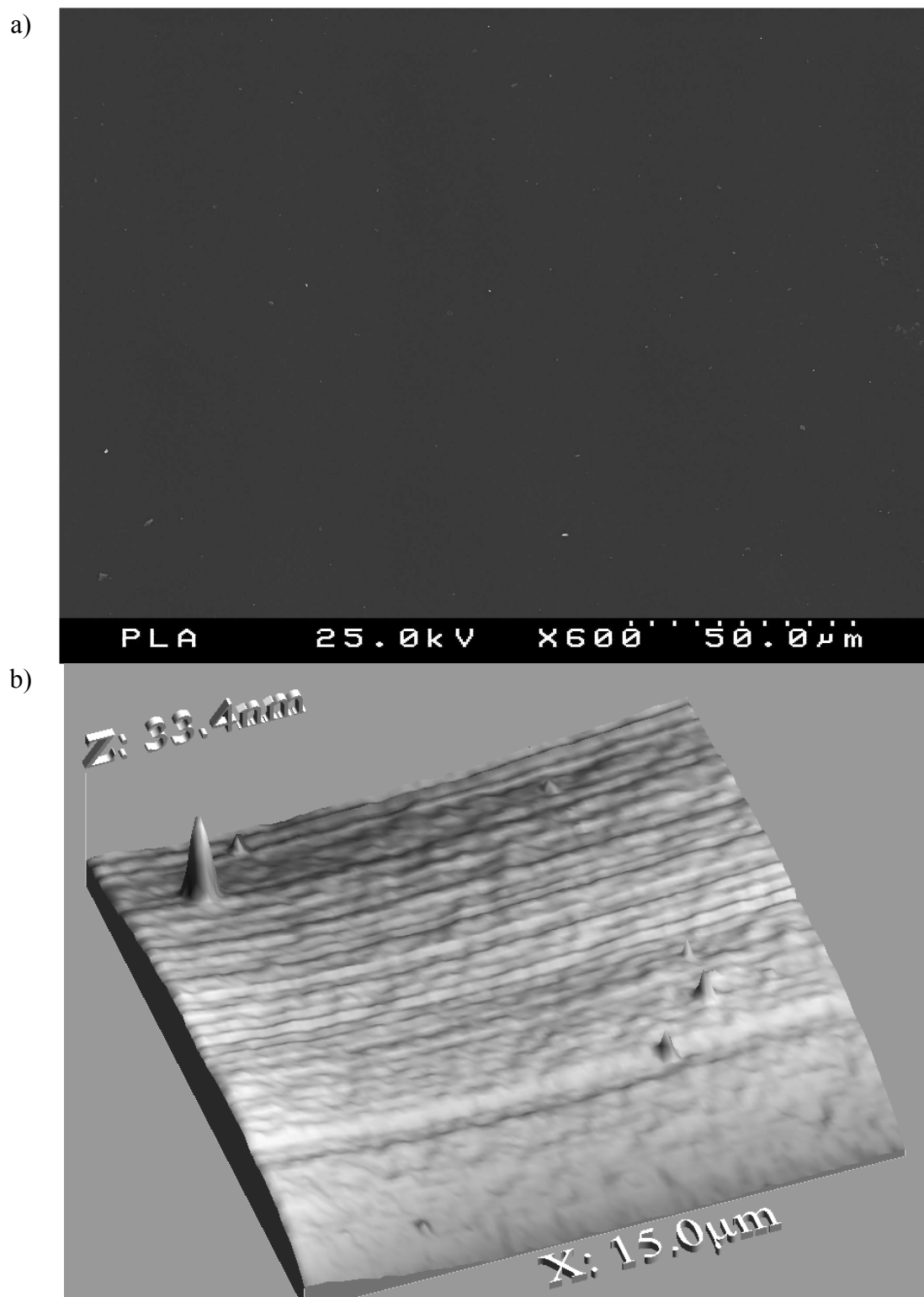


Figura G.6: Imagens da superfície do filme de PLA 80:20 fundido e arrefecido bruscamente. a) Imagem em SEM. b) Imagem 3D em AFM.